



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

PCT/EP2004/050206^{PCT}

REC'D- 2-8 APR 2004
WIPO
EPO

EPO - DG 1

01.04.2004

Bescheinigung

Certificate

Attestation

93

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03102687.5

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 03102687.5
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 02.09.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4002 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Optische Speichermedien mit hoher Leistung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

G11B7/24

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

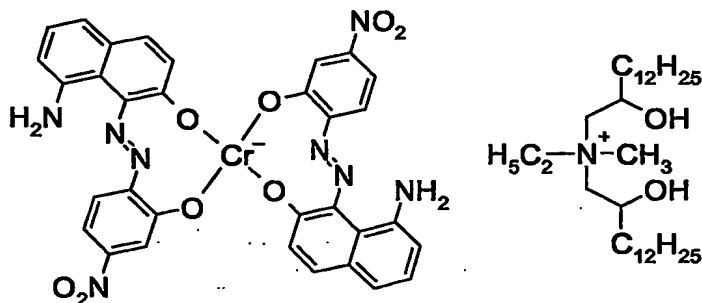
Optische Speichermedien mit hoher Leistung

Umfeld der Erfindung ist die optische Informationsspeicherung auf einmal beschriftbaren Speichermedien, wobei die Informationspits sich durch die unterschiedlichen optischen Eigenschaften eines Farbmittels an beschriebenen und unbeschriebenen Stellen unterscheiden. Diese Technologie wird gewöhnlich als "WORM" bezeichnet (zum Beispiel "CD-R" / "DVD-R"); diese Bezeichnungen wurden hier übernommen.

Durch den Einsatz von kompakten, leistungsstarken Diodenlasern, die im Bereich von 630 bis 690 nm emittieren, sind prinzipiell eine 4- bis 5-malige Verbesserung der Datenpackdichte und eine 6- bis 8-fache Erhöhung der Speicherkapazität gegenüber Medien mit blauer oder grüner Schicht möglich, indem der Trackabstand (Distanz zwischen 2 Windungen der Informationsspur) und die Grösse der Pits etwa auf etwa den halben Wert gegenüber der herkömmlichen CD verringert werden können.

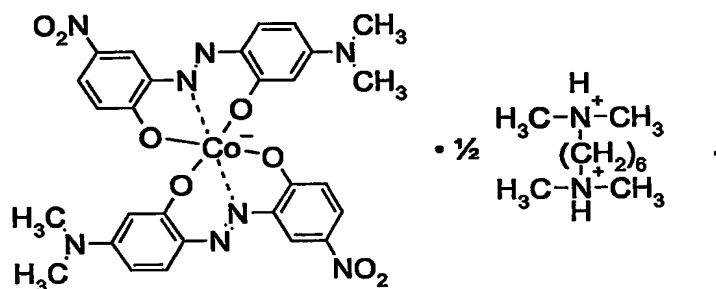
Dies stellt jedoch ausserordentlich hohe Anforderungen an die zu verwendende Aufzeichnungsschicht, wie hoher Brechungsindex, Gleichmässigkeit der Schriftbreite bei unterschiedlich langer Pulsdauer sowie hohe Lichtstabilität am Tageslicht bei gleichzeitiger hoher Empfindlichkeit gegen energiereiche Laserstrahlung. Die bekannten Aufzeichnungsschichten besitzen diese Eigenschaften nur in unbefriedigender Masse.

JP-A-02/55189 und JP-A-03/51182 offenbaren optische Speichermedien, deren Aufzeichnungsschicht im wesentlichen aus einem Cyaninfarbstoff und einem Azometallkomplex besteht, darunter als Beispiel ein Azokomplex der Formel



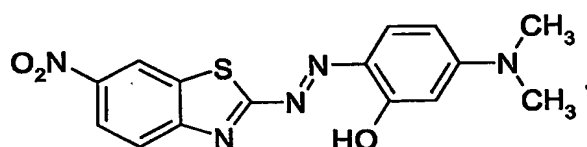
US-6,168,843, US-6,242,067 und JP-A-2000/198273 offenbaren für die Aufnahme mit einem Laser der Wellenlänge 635 nm geeignete Speichermedien, welche aus Mischungen von Cyanin- oder Phthalocyaninfarbstoffen mit para-Amino- und Nitro- oder Halogen-substituierten Azometallkomplexen bestehen, beispielsweise der

5 Formel



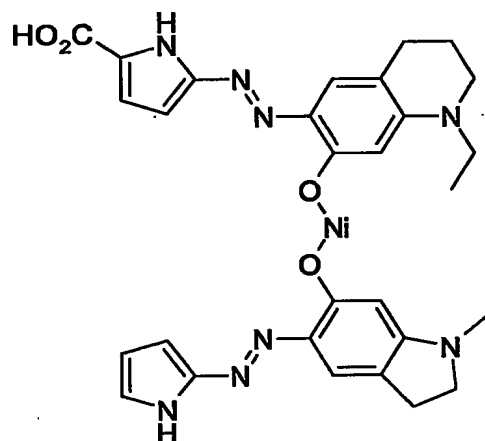
Diese Azometallkomplexe können zusätzlich durch Hydroxy substituiert sein. Im Vergleichsbeispiel 2 von US-6,242,067 wird jedoch offenbart, dass eine Hydroxy-Substitution zu ungenügender Löslichkeit führt. Zudem reicht die Sensitivität von Verbindungen gemäss US-6,168,843 nur für einfache (1×), beziehungsweise bei Verbindungen gemäss US-6,242,067 für doppelte (2×) DVD-Aufzeichnungsgeschwindigkeit aus.

US-4,686,143 offenbart beschreibbare optische Informationsmedien, welche bei 780 nm beschrieben werden können und Metallkomplexe von Monoazoverbindungen mit je einem aromatischen und einem N-heteroaromatischen Ring enthalten. Der N-heteroaromatische Ring kann gegebenenfalls durch einen Elektronenakzeptor- beide Ringe durch einen Elektronendonorsubstituent substituiert sein, beispielsweise durch den Ligand "NBTADMAP" folgender Formel illustriert:



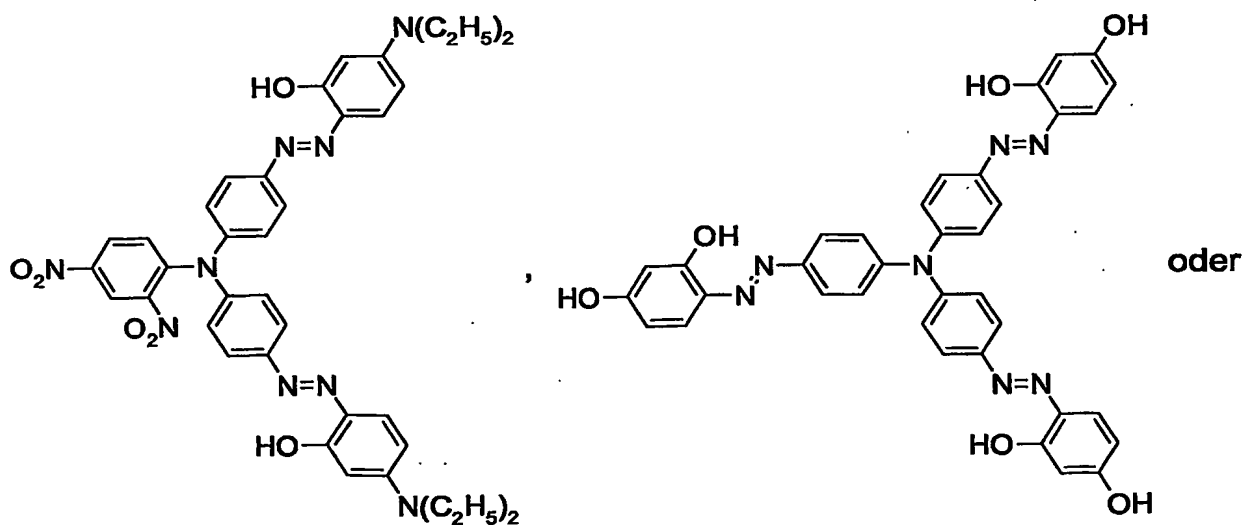
Ähnlich offenbart JP-A-2002/002118 ebenfalls zur Verwendung bei 780 nm

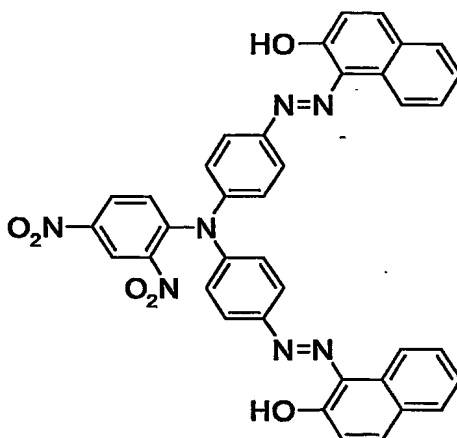
beschreibbare optische Informationsmedien enthaltend Metallkomplexe von heterozyklischen Azoverbindungen, beispielsweise solche der Formel



- 5 JP-A-2002/293031 schlägt die Kombination der Metallkomplexe aus JP-A-02/55189 und JP-A-03/51182 mit denjenigen aus US-6,168,843, US-6,242,067 und JP-A-2000/198273 vor.

US-5,441,844 offenbart beschreibbare optische Informationsmedien enthaltend Bisazo- oder Trisazo-Triphenylamine, beispielsweise solche der Formeln

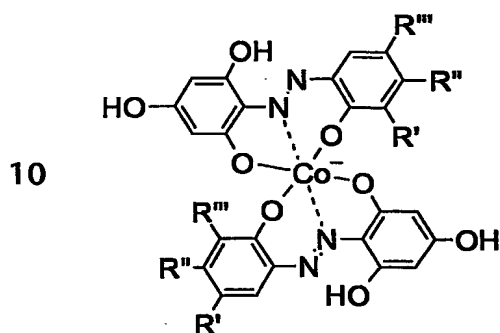




Die Absorptionsmaxima λ_{MAX} streuen sehr breit von 418 bis 605 nm, mit molaren Absorptionskoeffizienten ϵ von 43000 bis 126000 (Lösungsmittel nicht angegeben).

- 5 Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Eigenschaften der bekannten Aufnahmemedien immer noch zu wünschen übrig lassen, insbesondere bezüglich der Qualität von Aufnahmen mit einem Laser der Wellenlänge um 658 ± 5 nm (DVD-R).

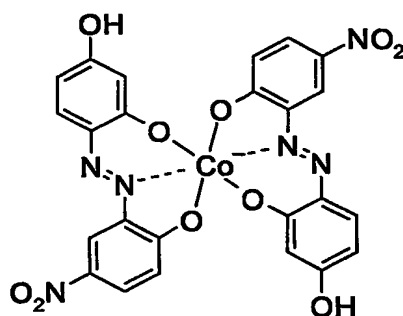
Andererseits offenbart JP-A-03/132669 Toner für die Elektrophotographie, welche als Alternative zu Russ Metallkomplexe der Formel



• x^+ enthalten. Diese pulvrigen, schwarzvioletten

- Pigmente werden in einem Thermoplast eingebettet und weisen als Toner gute Stabilität gegenüber Feuchtigkeit, Temperatur und anderen Umweltbedingungen, sowie vollständige Aufladbarkeit auf. Im synthetischen Beispiel 3 wird 2-Amino-5-chlor-phenol diazotiert, auf Phloroglucin gekuppelt und mit Chromacetat
- 15 metallisiert, wobei die danebenstehende Strukturformel irrtümlich 2-Amino-4-nitro-phenol darstellt.

Die nicht vorpublizierten Anmeldungen PCT/EP03/03945 und PCT/EP03/03946 offenbaren pentazyklische Rhodamine, in Kombination mit welchen unter anderen auch folgendes Anion aufgelistet wird:

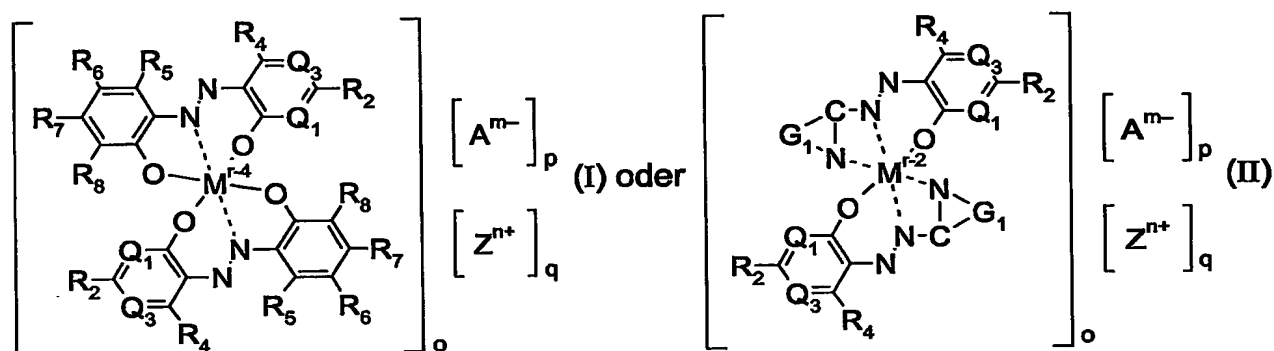


- 5 Ziel der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines optischen Aufzeichnungsmediums, dessen Aufzeichnungsschicht hohe Speicherkapazität bei hervorragenden sonstigen Eigenschaften besitzt. Dieses Aufzeichnungsmedium sollte bei der gleichen Wellenlänge im Bereich von 600 bis 700 nm (bevorzugt 630 bis 690 nm) sowohl beschriftet als auch gelesen werden können. Hauptmerkmale
- 10 der erfindungsgemässen Aufzeichnungsschicht sind die sehr hohe Anfangsreflektivität im genannten Wellenlängenbereich der Laserdioden, welche mit hoher Empfindlichkeit geändert werden kann, der hohe Brechungsindex, die schmale Absorptionsbande im Festzustand, die gute Gleichmässigkeit der Schriftbreite bei unterschiedlichen Pulsdauern, die hervorragende
- 15 Lichtbeständigkeit, die gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln sowie eine ausgezeichnete Kompatibilität mit Laserquellen verschiedener Wellenlängen sowohl für die Aufnahme als auch für die Wiedergabe.

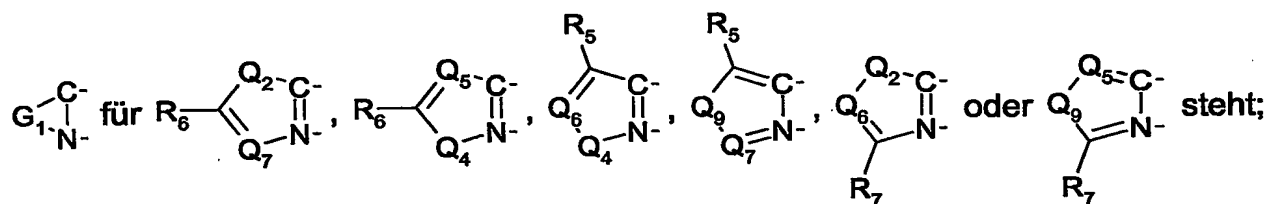
- Ganz überraschend konnte durch die Verwendung bestimmter Metallkomplexanionen als Aufzeichnungsschicht oder Zusatz zur Aufzeichnungsschicht ein
- 20 optisches Aufzeichnungsmedium bereitgestellt werden, dessen Eigenschaften erstaunlich besser sind, als bei den bisher bekannten Aufzeichnungsmedien. Dies ist umso merkwürdiger, da die erfindungsgemässen Metallkomplexanionen im Vergleich mit bekannten Metallkomplexanionen deutlich tiefere Extinktionkoeffizienten aufweisen. In der Festschicht ist aber völlig unerwartet der

Brechungsindex erstaunlich höher. Besonders interessant sind diese Metallkomplexanionen in Kombination mit Xanthen-Kationen.

- Die Erfindung betrifft demnach ein optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine reflektierende Schicht und eine Aufzeichnungsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass diese Aufzeichnungsschicht eine Verbindung der Formel



oder ein Tautomer davon enthält, worin



- 10 Q_1 für CR_1 oder N , Q_2 für O , S , NR_{10} oder $\text{Q}_5=\text{Q}_8$, Q_3 für CR_3 oder N , Q_4 für O , S , NR_{10} oder $\text{Q}_7=\text{Q}_8$, Q_5 für CR_5 oder N , Q_6 für CR_6 oder N , Q_7 für CR_7 oder N , Q_8 für CR_8 oder N , und Q_9 für O , S , NR_{10} oder $\text{Q}_6=\text{Q}_8$ stehen, bevorzugt entweder Q_1 für CR_1 und Q_3 für CR_3 oder Q_1 und Q_3 beide für N , und/oder Q_8 in $\text{Q}_5=\text{Q}_8$, $\text{Q}_6=\text{Q}_8$ oder $\text{Q}_7=\text{Q}_8$ in β -Position bezüglich N von $\text{G}_1 \text{ C}^- \text{ N}^-$, wobei im Falle von Tautomeren Q_1 auch NR_1 und/oder Q_3 NR_3 sein können;

- 15 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander für H , NHR_9 , Halogen, OR_9 , SR_9 , $\text{NR}_{10}\text{COR}_{11}$, $\text{NR}_{10}\text{COOR}_9$, $\text{NR}_{10}\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$, $\text{OSiR}_{10}\text{R}_{11}\text{R}_{14}$, COR_{10} , $\text{CR}_{10}\text{OR}_{11}\text{OR}_{14}$, $\text{NR}_9\text{R}_{12}\text{R}_{13}^+$, NO_2 , CN , CO_2^- , COOR_9 , SO_3^- , $\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$, SO_2R_{10} ,

- SO₂NR₁₂R₁₃, SO₃R₉, PO₃⁻, PO(OR₁₀)(OR₁₁); für unsubstituiertes oder mit Halogen, OR₉, SR₉, NR₁₀COR₁₁, NR₁₀COOR₉, NR₁₀CONR₁₂R₁₃, OSiR₁₀R₁₁R₁₄, COR₁₀, CR₁₀OR₁₁OR₁₄, NR₉R₁₂R₁₃⁺, NO₂, CN, CO₂⁻, COOR₉, SO₃⁻, CONR₁₂R₁₃, SO₂R₁₀, SO₂NR₁₂R₁₃, NR₁₂R₁₃ oder SO₃R₉ einfach oder mehrfach substituiertes C₁-C₁₂Alkyl,
- 5 C₂-C₁₂Alkenyl, C₂-C₁₂Alkynyl, C₃-C₁₂Cycloalkyl, C₃-C₁₂Cycloalkenyl oder C₃-C₁₂Heterocycloalkyl; oder für unsubstituiertes oder mit Halogen, OR₉, SR₉, NR₁₀COR₁₁, NR₁₀COOR₉, NR₁₀CONR₁₂R₁₃, OSiR₁₀R₁₁R₁₄, COR₁₀, CR₁₀OR₁₁OR₁₄, NR₉R₁₂R₁₃⁺, NO₂, CN, CO₂⁻, COOR₉, SO₃⁻, CONR₁₂R₁₃, SO₂R₁₀, SO₂NR₁₂R₁₃, SO₃R₉, PO₃⁻, PO(OR₁₀)(OR₁₁), NR₁₂R₁₃, R₁₀, SiR₁₀R₁₁R₁₄ oder SiOR₁₀OR₁₁OR₁₄
- 10 einfach oder mehrfach substituiertes C₇-C₁₂Aralkyl, C₆-C₁₀Aryl oder C₅-C₉Heteroaryl stehen,

- mit der Massgabe, dass mindestens eins von R₁, R₂, R₃ und R₄ gleich OR₉ oder SR₉, bevorzugt R₂ oder R₃ gleich OR₉, und mindestens eins von R₅, R₆, R₇ und R₈ gleich COR₁₀, CR₁₀OR₁₁OR₁₄, NR₉R₁₂R₁₃⁺, NO₂, CN, CO₂⁻, COOR₉, SO₃⁻,
- 15 CONR₁₂R₁₃, SO₂R₁₀, SO₂NR₁₂R₁₃, SO₃R₉, PO₃⁻ oder PO(OR₁₀)(OR₁₁), bevorzugt R₆ oder R₇ gleich NR₉R₁₂R₁₃⁺, NO₂, CN, CO₂⁻, COOR₉, SO₃⁻ oder SO₃R₉ sind;

jedes R₉, gegebenenfalls unabhängig von anderen R₉, für R₁₅, COR₁₅, COOR₁₅, CONR₁₂R₁₃ oder CN, bevorzugt für H,

- R₁₀, R₁₁ und R₁₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₂Alkyl,
- 20 C₂-C₁₂Alkenyl, C₂-C₁₂Alkynyl, [C₂-C₈Alkyl-O-]_k-R₁₆, [C₂-C₈Alkyl-NR₁₇]_k-R₁₆ oder C₇-C₁₂Aralkyl stehen,;

- R₁₂, R₁₃ und R₁₅ unabhängig voneinander für H; für unsubstituiertes oder mit Halogen, OR₁₀, SR₁₀, NR₁₀COR₁₁, NR₁₀COOR₁₁, NR₁₀CONR₁₁R₁₄, OSiR₁₀R₁₁R₁₄, COR₁₀, CR₁₀OR₁₁OR₁₄, NR₁₀R₁₁R₁₄⁺, NO₂, CN, CO₂⁻, COOR₁₀, SO₃⁻, CONR₁₁R₁₄,
- 25 SO₂NR₁₁R₁₄, SO₂R₁₀, NR₁₀R₁₁ oder SO₃R₁₀ einfach oder mehrfach substituiertes C₁-C₁₂Alkyl, C₂-C₁₂Alkenyl, C₂-C₁₂Alkynyl, C₃-C₁₂Cycloalkyl, C₃-C₁₂Cycloalkenyl oder C₃-C₁₂Heterocycloalkyl; oder für unsubstituiertes oder mit Halogen, OR₁₀, SR₁₀, NR₁₀COR₁₁, NR₁₀COOR₁₁, NR₁₀CONR₁₁R₁₄, OSiR₁₀R₁₁R₁₄, COR₁₀,

$CR_{10}OR_{11}OR_{14}$, $NR_{10}R_{11}R_{14}^+$, NO_2 , CN , CO_2^- , $COOR_{14}$, SO_3^- , $CONR_{10}R_{11}$, SO_2R_{10} , $SO_2NR_{10}R_{11}$, SO_3R_{10} , PO_3^- , $PO(OR_{10})(OR_{11})$, $NR_{10}R_{11}$, R_{10} , $SiR_{10}R_{11}R_{14}$ oder $SiOR_{10}OR_{11}OR_{14}$ einfach oder mehrfach substituiertes C_7-C_{12} Aralkyl, C_6-C_{12} Aryl oder C_5-C_9 Heteroaryl stehen;

- 5 oder $NR_{12}R_{13}$ einen fünf- oder sechsgliedrigen, gegebenenfalls einen weiteren N oder O-Atom enthaltenden Heterozyklus bedeuten, welcher einfach oder mehrfach mit C_1-C_8 Alkyl substituiert sein kann;

- R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander einfach oder mehrfach substituiertes C_1-C_{12} Alkyl, C_2-C_{12} Alkenyl, C_2-C_{12} Alkynyl, C_3-C_{12} Cycloalkyl, C_3-C_{12} Cycloalkenyl, 10 C_3-C_{12} Heterocycloalkyl, C_7-C_{12} Aralkyl, C_6-C_{10} Aryl oder C_5-C_9 Heteroaryl bedeuten;

M^r für ein Übergangsmetallkation mit r positiven Ladungen steht;

A^{m-} für ein anorganisches, organisches oder metallorganisches Anion, oder für ein Gemisch davon, steht;

- 15 Z^{n+} für ein Proton, ein Metall-, Ammonium- oder Phosphonium-Kation, ein positiv geladenes organisches Chromophor, oder für ein Gemisch davon, steht;

- wobei gegebenenfalls einmal oder mehrmals je 2 Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{14} , R_{15} und R_{16} über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder -N(R_{17})- aneinander gebunden sein können, und/oder gegebenenfalls von 0 bis p Anionen A^{m-} und/oder 20 von 0 bis q Kationen Z^{n+} je an einem beliebigen R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} oder R_{17} oder an M^r gebunden sein können;

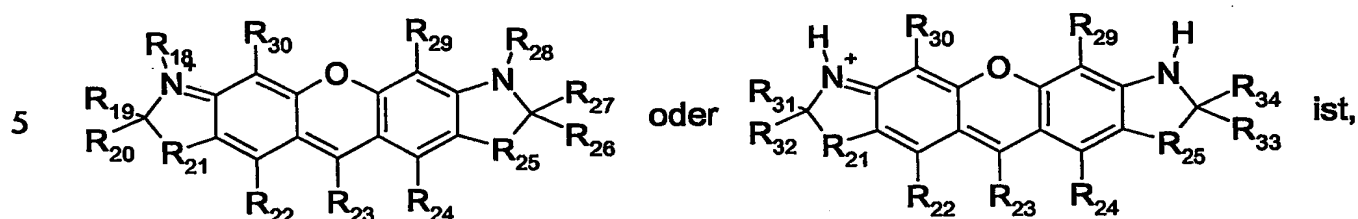
k für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht;

m, n und r unabhängig voneinander je für eine ganze Zahl von 1 bis 4 stehen, bevorzugt m und n gleich 1 oder 2 und r gleich 2 oder 3; und

- 25 o, p und q je für eine Zahl von 0 bis 4 stehen, wobei o, p und q je nach Ladung der

zugehörigen Teilstrukturen in einem solchen Verhältnis zueinander stehen, dass in Formel (I) oder (II) keine überschüssige positive oder negative Ladung resultiert,

und mit der weiteren Massgabe, dass wenn R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 und R_8 alle gleich H, R_2 gleich OH, R_6 gleich NO_2 , M gleich Co und r gleich 3 sind, $[\text{Z}^{n+}]_q$ nicht der Formel



worin R_{18} und R_{28} unabhängig voneinander für Wasserstoff, für unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN, $\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$, $\text{NR}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}^+$, $\text{NR}_{35}\text{COR}_{36}$, $\text{NR}_{35}\text{CON R}_{35}\text{R}_{36}$, OR_{35} , SR_{35} , COO^- , COOH , COOR_{35} , CHO , $\text{CR}_{37}\text{OR}_{35}\text{OR}_{36}$, COR_{35} , SO_2R_{35} , SO_3^- , SO_3H , SO_3R_{35} oder $\text{OSiR}_{37}\text{R}_{38}\text{R}_{39}$ einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{24}\text{Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{24}\text{Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{24}\text{Alkynyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{24}\text{Cycloalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{24}\text{Cycloalkenyl}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{Heterocycloalkyl}$, oder für unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN, $\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$, $\text{NR}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}^+$, $\text{NR}_{35}\text{COR}_{36}$, $\text{NR}_{37}\text{CON R}_{35}\text{R}_{36}$, R_{35} , OR_{35} , SR_{35} , CHO , $\text{CR}_{37}\text{OR}_{35}\text{OR}_{36}$, COR_{35} , SO_2R_{35} , SO_3^- , SO_3R_{35} , $\text{SO}_2\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$, COO^- , COOR_{35} , $\text{CONR}_{35}\text{R}_{36}$, PO_3^- , $\text{PO}(\text{OR}_{35})(\text{OR}_{36})$, $\text{SiR}_{37}\text{R}_{38}\text{R}_{39}$, $\text{OSiR}_{37}\text{R}_{38}\text{R}_{39}$ oder $\text{SiOR}_{37}\text{OR}_{38}\text{OR}_{39}$ einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{Aralkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{14}\text{Aryl}$ oder $\text{C}_4\text{-C}_{12}\text{Heteroaryl}$ stehen; jedoch R_{18} und R_{28} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind;

10

15

R_{19} , R_{20} , R_{26} und R_{27} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit Halogen, OR_{37} , SR_{37} , NO_2 , CN, $\text{NR}_{40}\text{R}_{41}$, COO^- , COOH , COOR_{37} , SO_3^- , SO_3H oder SO_3R_{37} einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{Alkyl}$ stehen,

20

wobei R_{19} und R_{20} und/oder R_{26} und R_{27} und/oder R_{31} und R_{32} und/oder R_{33} und R_{34} gegebenenfalls über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder - NR_{42} - je zu zweit aneinander so gebunden sein können, dass zusammen ein 5- bis 12-gliedriger Ring gebildet wird;

R_{21} und R_{25} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit Halogen, R_{42} , OR_{42} , SR_{42} , NO_2 , CN , $NR_{43}R_{44}$, COO^- , $COOH$, $COOR_{42}$, SO_3^- , SO_3H oder SO_3R_{42} einfach oder mehrfach substituiertes C_1 - C_3 Alkylen oder C_1 - C_3 Alkenylen stehen;

- 5 R_{22} , R_{24} , R_{29} und R_{30} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, OR_{45} , SR_{45} , NO_2 , $NR_{45}R_{46}$ oder unsubstituiertes oder mit Halogen, OR_{45} , SR_{45} , NO_2 , CN oder $NR_{45}R_{46}$ einfach oder mehrfach substituiertes C_1 - C_{24} Alkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_2 - C_{24} Alkynyl, C_3 - C_{24} Cycloalkyl, C_3 - C_{24} Cycloalkenyl, C_3 - C_{12} Heterocycloalkyl oder C_7 - C_{18} Aralkyl stehen;

- 10 R_{23} für Wasserstoff, unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, $NR_{47}R_{48}$ oder OR_{48} substituiertes $(CH_2)_kCOO^-$, $(CH_2)_kCOOR_{47}$, C_1 - C_{24} Alkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_2 - C_{24} Alkynyl, C_3 - C_{24} Cycloalkyl oder C_3 - C_{24} Cycloalkenyl, oder für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, NO_2 , CN , $NR_{47}R_{48}$, SO_3^- , SO_3R_{47} , $SO_2NR_{47}R_{48}$, COO^- , $(CH_2)_kOR_{47}$, $(CH_2)_kOCOR_{47}$, $COOR_{47}$, $CONR_{47}R_{48}$, OR_{47} , SR_{47} , PO_3^- , $PO(OR_{47})(OR_{48})$ oder $SiR_{37}R_{38}R_{39}$ substituiertes C_7 - C_{18} Aralkyl, 15 C_6 - C_{14} Aryl oder C_5 - C_{13} Heteroaryl steht;

R_{31} , R_{32} , R_{33} und R_{34} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit Halogen, OR_{35} , SR_{35} , NO_2 , CN , $NR_{40}R_{41}$, $COOR_{37}$, SO_3^- , SO_3H oder SO_3R_{35} einfach oder mehrfach substituiertes C_1 - C_{12} Alkyl stehen,

- 20 R_{35} , R_{36} , R_{40} , R_{41} , R_{42} , R_{43} , R_{44} , R_{45} , R_{46} , R_{47} und R_{48} unabhängig voneinander für Wasserstoff, für unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN , $NR_{37}R_{38}$, $NR_{37}R_{38}R_{39}^+$, $NR_{37}COR_{38}$, $NR_{37}CONR_{38}R_{39}$, OR_{37} , SR_{37} , COO^- , $COOH$, $COOR_{37}$, CHO , $CR_{37}OR_{38}OR_{39}$, COR_{37} , SO_2R_{37} , SO_3^- , SO_3H , SO_3R_{37} oder $OSiR_{37}R_{38}R_{39}$ einfach oder mehrfach substituiertes C_1 - C_{24} Alkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_2 - C_{24} Alkynyl, C_3 - C_{24} Cycloalkyl, C_3 - C_{24} Cycloalkenyl oder C_3 - C_{12} Heterocycloalkyl, oder für 25 unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN , $NR_{37}R_{38}$, $NR_{37}R_{38}R_{39}^+$, $NR_{37}COR_{38}$, $NR_{37}CONR_{38}R_{39}$, R_{37} , OR_{37} , SR_{37} , CHO , $CR_{37}OR_{38}OR_{39}$, COR_{37} , SO_2R_{37} , SO_3^- , $SO_2NR_{37}R_{38}$, COO^- , $COOR_{39}$, $CONR_{37}R_{38}$, PO_3^- , $PO(OR_{37})(OR_{38})$, $SiR_{37}R_{38}R_{39}$,

$\text{OSiR}_{37}\text{R}_{38}\text{R}_{39}$ oder $\text{SiOR}_{37}\text{OR}_{38}\text{OR}_{39}$ einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ Aralkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ Aryl oder $\text{C}_5\text{-C}_{13}$ Heteroaryl stehen,

oder $\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$, $\text{NR}_{40}\text{R}_{41}$, $\text{NR}_{43}\text{R}_{44}$, $\text{NR}_{45}\text{R}_{46}$ oder $\text{NR}_{47}\text{R}_{48}$ einen fünf- oder sechsgliedrigen, gegebenenfalls einen weiteren N oder O-Atom enthaltenden

- 5 Heterozyklus bedeuten, welcher einfach oder mehrfach mit $\text{C}_1\text{-C}_8$ Alkyl substituiert sein kann;

R_{37} , R_{38} und R_{39} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ Alkynyl oder $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ Aralkyl stehen, wobei R_{37} und R_{38} gegebenenfalls über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder -

- 10 $\text{NC}_1\text{-C}_8$ Alkyl- miteinander verbunden sein können, so dass zusammen ein fünf- oder sechsgliedriger Ring gebildet wird;

wobei gegebenenfalls 1 bis 4 Resten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R_{18} , R_{19} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} , R_{43} , R_{44} , R_{45} , R_{46} , R_{47} und R_{48} über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-,

- 15 -S- oder -N(G)- je zu zweit aneinander oder an einzeln an Y^{m-} und/oder Z^{n+} gebunden sein können, wobei G einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ Alkynyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Cycloalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Cycloalkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ Heterocycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ Aralkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ Aryl oder $\text{C}_5\text{-C}_{13}$ Heteroaryl bedeutet.

- 20 Sind die Zahlen p und q keine ganzen Zahlen, so sind Formel (I) oder (II) dahin zu interpretieren, dass es sich dabei um ein Gemisch bestimmter molarer Zusammensetzung handelt, dessen einzelnen Komponenten gegebenenfalls auch unterschiedlicher Stöchiometrie sein können.

- 25 Übergangsmetallkationen sind beispielsweise Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ce^{2+} , Ce^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , V^{3+} , V^{5+} oder Zr^{4+} , bevorzugt Co^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} oder Si^{4+} .

Anione sind beispielsweise Hydroxid, Oxid, Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Perchlorat, Periodat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfat, Hydrogensulfat,

Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Tetrafluoroborat, Hexafluoroantimonat, Acetat, Oxalat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Tosylat, Methylsulfat, Phenolat, Benzoat oder ein negativ geladener Metallkomplex.

- 5 Metall-, Ammonium- oder Phosphonium-Kationen sind beispielsweise Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , La^{3+} , Methylammonium, Ethylammonium, Pentadecylammonium, Isopropylammonium, Dicyclohexylammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrabutylammonium, Benzyltrimethylammonium, Benzyltriethylammonium, Methyltrioctylammonium, Tridodecylmethylammonium, Tetrabutylphosphonium,
- 10 Tetraphenylphosphonium, Butyltriphenylphosphonium oder Ethyltriphenylphosphonium, oder auch protoniertes Primen 81R™ oder Rosin Amin D™. Bevorzugt sind H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , primäres, sekundäres, tertiäres oder quaternäres Ammonium sowie kationische Chromophore.

- 15 Als positiv geladene organische Chromophore können beliebige im Bereich von 300 bis 800 nm absorbierende Kationen verwendet werden. Der Fachmann wird bevorzugt insbesondere Chromophorkationen auswählen, welche schon bisher zur Verwendung in optischen Informationsmedien vorgeschlagen wurden, beispielsweise Cyanin-, Xanthen-, Dipyrromethen-, Styryl-, Triphenylmethyl- und andere Kationen. Bevorzugt sind Cyanin-, Xanthen-, Dipyrromethen- und Styryl-
- 20 Kationen. Weitere in kationischer Form verwendbare Chromophore sind WO-01/75873 zu entnehmen, wobei diese Beispiele keineswegs als einschränkende Auswahl anzusehen sind.

- Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl kann geradkettig oder verzweigt sein. Alkenyl ist Alkyl, welches ein- oder mehrfach ungesättigt ist, wobei zwei oder mehr
- 25 Doppelbindungen gegebenenfalls isoliert oder konjugiert sein können. Alkynyl ist Alkyl oder Alkenyl, welches ein- oder mehrfach doppelt ungesättigt ist, wobei die Dreifachbindungen gegebenenfalls isoliert oder unter sich oder mit Doppelbindungen konjugiert sein können. Cycloalkyl oder Cycloalkenyl ist monozyclisches oder polyzyclisches Alkyl, beziehungsweise Alkenyl.

C_1 - C_{24} Alkyl kann daher zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, 2-Methyl-butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, Heptyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, 5 Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl oder Tetracosyl bedeuten.

C_3 - C_{24} Cycloalkyl kann daher zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclopropyl-methyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexyl-methyl, Trimethylcyclohexyl, Thujyl, Norbornyl, Bornyl, Norcaryl, Caryl, Menthyl, Norpinyl, Pinyll, 1-Adamantyl, 10 2-Adamantyl, 5 α -Gonyl oder 5 ξ -Pregnyl bedeuten.

C_2 - C_{24} Alkenyl ist zum Beispiel Vinyl, Allyl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl, 2-Penten-1-yl, 3-Penten-2-yl, 2-Methyl-1-buten-3-yl, 2-Methyl-3-buten-2-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, 1,4-Pentadien-3-yl, oder ein beliebiges Isomer von Hexenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Dodecenyl, Tetradecenyl, Hexadecenyl, 15 Octadecenyl, Eicosenyl, Heneicosenyl, Docosenyl, Tetracosenyl, Hexadienyl, Octadienyl, Nonadienyl, Decadienyl, Dodecadienyl, Tetradecadienyl, Hexadecadienyl, Octadecadienyl oder Eicosadienyl.

C_3 - C_{24} Cycloalkenyl ist zum Beispiel 2-Cyclobuten-1-yl, 2-Cyclopenten-1-yl, 2-Cyclohexen-1-yl, 3-Cyclohexen-1-yl, 2,4-Cyclohexadien-1-yl, 1-p-Menthen-8-yl, 20 4(10)-Thujen-10-yl, 2-Norbornen-1-yl, 2,5-Norbornadien-1-yl, 7,7-Dimethyl-2,4-norcaradien-3-yl oder Camphenyl.

C_2 - C_{24} Alkynyl ist zum Beispiel 1-Propin-3-yl, 1-Butin-4-yl, 1-Pentin-5-yl, 2-Methyl-3 butin-2-yl, 1,4-Pentadiin-3-yl, 1,3-Pentadiin-5-yl, 1-Hexin-6-yl, cis-3-Methyl-2 penten-4-in-1-yl, trans-3-Methyl-2-penten-4-in-1-yl, 1,3-Hexadiin-5-yl, 1-Octin-8-yl, 25 1-Nonin-9-yl, 1-Decin-10-yl oder 1-Tetracosin-24-yl.

C_7 - C_{24} Aralkyl ist zum Beispiel Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β -Phenyl-ethyl, 9-Fluorenyl, α,α -Dimethylbenzyl, ω -Phenyl-butyl, ω -Phenyl-octyl, ω -Phenyl-dodecyl oder 3-Methyl-5-(1',1',3',3'-tetramethyl-butyl)-benzyl. C_7 - C_{24} Aralkyl kann

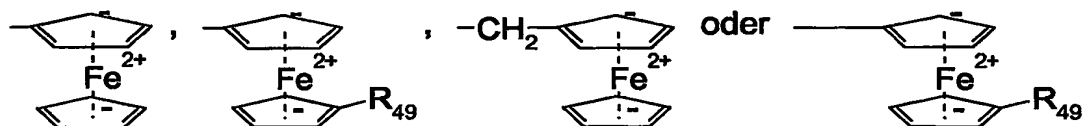
darüberhinaus beispielsweise auch 2,4,6-Tri-tert.-butyl-benzyl oder 1-(3,5-Dibenzyl-phenyl)-3-methyl-2-propyl bedeuten. Ist C_7 - C_{24} Aralkyl substituiert, so können sowohl der Alkyl- als auch am Aryl-Teil der Aralkyl-Gruppe substituiert sein, wobei letztere Alternative bevorzugt ist.

- 5 C_6 - C_{24} Aryl ist zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, 2-Fluorenyl, Phenanthryl, Anthracenyl oder Terphenyl.

Halogen ist Chlor, Brom, Fluor oder Jod, bevorzugt Chlor oder Brom.

- 10 C_4 - C_{12} Heteroaryl ist ein ungesättigtes oder aromatisches Radikal mit $4n+2$ konjugierten π -Elektronen, beispielsweise 2-Thienyl, 2-Furyl, 1-Pyrazolyl, 2-Pyridyl, 2-Thiazolyl, 2-Oxazolyl, 2-Imidazolyl, Isothiazolyl, Triazolyl oder ein beliebiges sonstiges, aus Thiophen-, Furan-, Pyridin, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Thiadiazol, Triazol, Pyridin- und Benzolringen bestehendes, unsubstituiertes oder mit 1 bis 6 Ethyl, Methyl, Ethylen und/oder Methylen substituiertes Ringsystem.




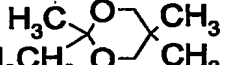


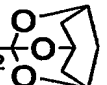




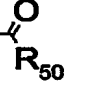
- 15 Darüber hinaus können Aryl und Aralkyl auch mit einem Metall verbundene aromatische Gruppen sein, zum Beispiel in Form an sich bekannter Metallocene von Übergangsmetallen, ganz besonders bevorzugt



worin R_{49} für CH_2OH , CH_2OR_{15} oder $COOR_{15}$ steht.

- 20 C_3 - C_{12} Heterocycloalkyl ist ein ungesättigtes oder partiell ungesättigtes Ringsystemradikal, beispielsweise ein Epoxid, Oxetan, Aziridin; Tetrazolyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Pyperaziny, Imidazoliny, Pyrazolidiny, Pyrazoliny, Morpholiny, Chinuclidiny; oder ein anderes C_4 - C_{12} Heteroaryl, welches ein- oder mehrfach hydriert ist.

5- bis 12-gliedrige Ringe sind beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl, bevorzugt Cyclopentyl und insbesondere Cyclohexyl.

- Insbesondere seien als R₁ bis R₁₇ folgende Substituenten genannt: -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-O-CH₃, -CH₂-O-(CH₂)₇-CH₃, -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(OCH₃)₂, -CH₂-CH₂-CH(OCH₃)₂, -CH₂-C(OCH₃)₂-CH₃, -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₃, -(CH₂)₃-OH, -(CH₂)₆-OH, -(CH₂)₇-OH, -(CH₂)₈-OH, -(CH₂)₉-OH, -(CH₂)₁₀-OH, 5 -(CH₂)₁₁-OH, -(CH₂)₁₂-OH, -CH₂-Si(CH₃)₃, -CH₂-CH₂-O-Si(CH₃)₂-C(CH₃)₃, -(CH₂)₃-O-Si(CH₃)₂-C(CH₃)₃, -(CH₂)₄-O-Si(C₆H₅)₂-C(CH₃)₃, -CH₂-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(OH)-C(CH₃)₂-OH, -(CH₂)₅-O-Si(CH(CH₃)₂)₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-OH, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-OH, -CH₂-C(CH₂-OH)₃, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH(OH)-CH₂-OH, -CH₂CH₂O-, -(CH₂)₃O-, 10 -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂-, -CH₂-, -(CH₂)₅--, -(CH₂)₃O-, -(CH₂)₂O- und -(CH₂)₂CH=N-R₅₀, worin R₅₀ unsubstituiertes oder durch einem oder mehreren identischen oder unterschiedlichen Resten gemäss den zuvor gegebenen Definitionen substituiertes C₁-C₁₂Alkyl, C₂-C₁₂Alkenyl, C₂-C₁₂Alkynyl, 15 C₃-C₁₂Cycloalkyl, C₃-C₁₂Cycloalkenyl, C₇-C₁₂Aralkyl, C₆-C₁₂Aryl, C₄-C₁₂Heteroaryl, C₃-C₁₂Heterocycloalkyl oder einen Metallkomplex bedeutet. Handelt es sich bei R₅₀ um C₁-C₁₂Alkyl, so kann dieses ununterbrochen oder durch 1 bis 3 Sauerstoff und/oder Silicium unterbrochen sein. Insbesondere vorteilhaft ist unsubstituiertes oder mit einem oder zwei Hydroxy oder mit einem Metallocenyl- oder 20 Azometallkomplex-Rest substituiertes Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, 3-Pentyl, n-Amyl, tert.-Amyl, Neopentyl, 2,2-Dimethyl-but-4-yl, 2,2,4-Trimethyl-pent-5-yl, Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohex-4-enyl-methyl, 5-Methyl-cyclohex-4-enyl-methyl oder 2-Ethyl-hexyl. Diese Reste sind als R₉ oder R₁₅ von ganz spezieller 25 Bedeutung.

Das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmedium kann neben den Verbindungen der

Formel (I) oder (II) zusätzlich Salze enthalten, beispielsweise Ammoniumchlorid, Pentadecylammoniumchlorid, Cobalt-(II)-chlorid, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriummethylsulfonat oder Natriummethylsulfat, deren Ionen beispielsweise von den verwendeten Komponenten stammen können.

- 5 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) oder (II), worin R_2 und R_4 gleich Hydroxy, Mercapto und R_6 oder R_7 gleich Nitro oder Cyano sind; Z^{n+} für ein Xanthen steht; und/oder R_{10} für unsubstituiertes oder mit Fluor einfach oder mehrfach substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, 3-Pentyl, n-Amyl, tert.-Amyl, Neopentyl, 2,2-Dimethyl-but-4-yl, 10 2,2,4-Trimethyl-pent-5-yl, Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohex-4-enyl-methyl, 5-Methyl-cyclohex-4-enyl-methyl oder 2-Ethyl-hexyl stehen.

- Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) oder (II), worin R_2 und R_4 15 gleich Hydroxy und/oder R_6 oder R_7 gleich Nitro sind. C_1 - C_{12} Alkyl, C_2 - C_{12} Alkenyl, C_2 - C_{12} Alkynyl, C_3 - C_{12} Cycloalkyl, C_3 - C_{12} Cycloalkenyl, C_3 - C_{12} Heterocycloalkyl, C_7 - C_{12} Aralkyl, C_6 - C_{10} Aryl oder C_5 - C_9 Heteroaryl sind allgemein bevorzugt C_1 - C_8 Alkyl, C_2 - C_8 Alkenyl, C_2 - C_8 Alkynyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_3 - C_8 Cycloalkenyl, C_3 - C_8 Heterocycloalkyl, C_7 - C_8 Aralkyl, Phenyl oder C_5 -Heteroaryl, besonders 20 bevorzugt C_1 - C_4 Alkyl, C_2 - C_4 Alkenyl, C_2 - C_4 Alkynyl, C_3 - C_4 Cycloalkyl, C_3 - C_4 Cycloalkenyl oder C_3 - C_4 Heterocycloalkyl.

Sind R_{10} und R_{11} gegebenenfalls über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder -NR₁₇- miteinander verbunden, so bevorzugt derart, dass ein fünf- oder sechsgliedriger Ring gebildet wird.

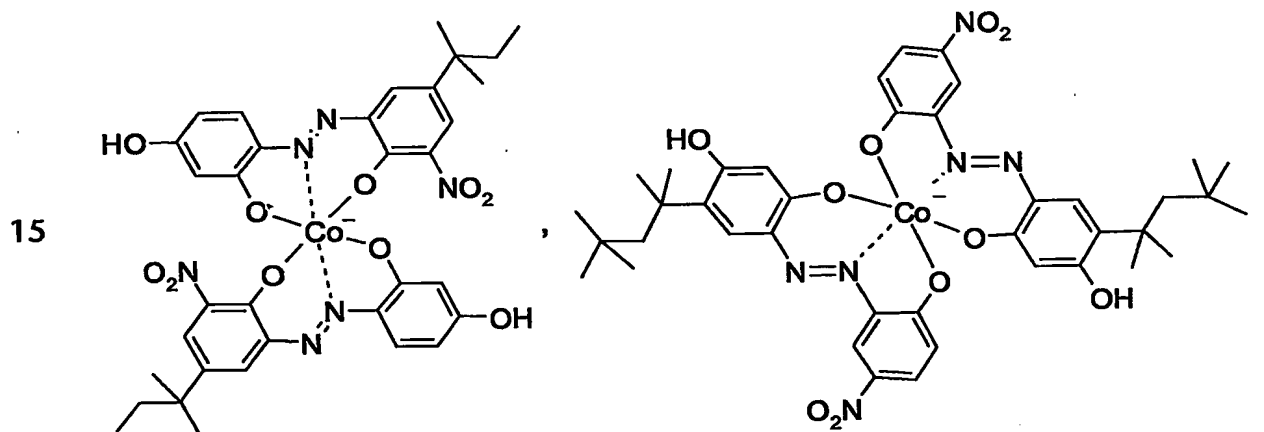
- 25 Diese Bevorzungen gelten für jede der in Formel (I) oder (II) enthaltenen Teilstrukturen jeweils unabhängig von den gegebenenfalls vorhandenen anderen Teilstrukturen, sofern die in Formel (I) oder (II) inhärente Bedingung eingehalten wird, dass keine überschüssige positive oder negative Ladung resultiert. Unter Teilstrukturen von Formel (I) oder (II) werden deren drei Komponenten

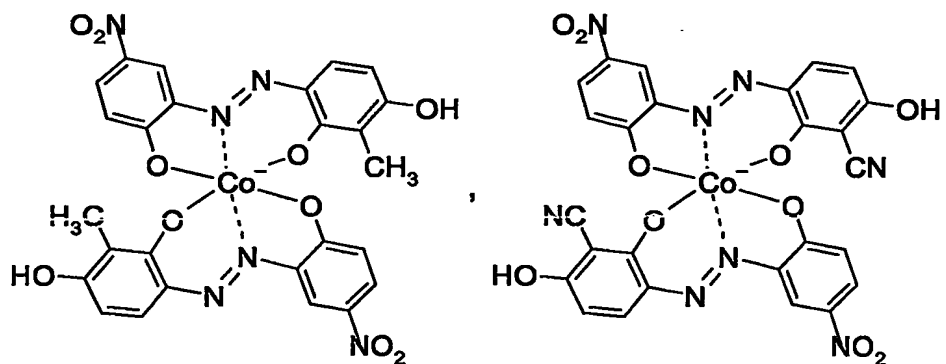
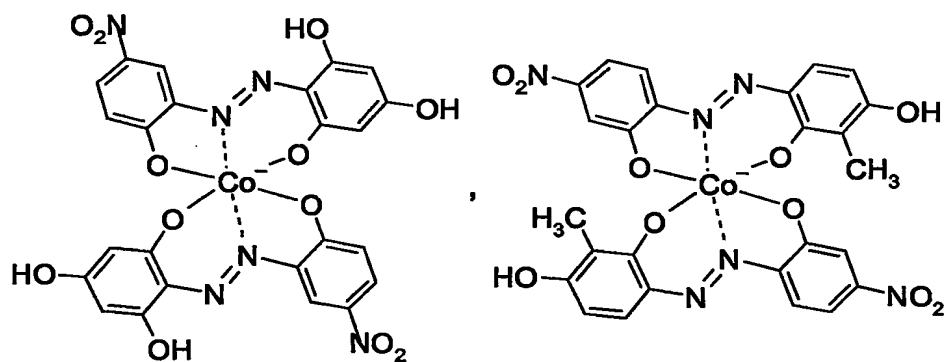
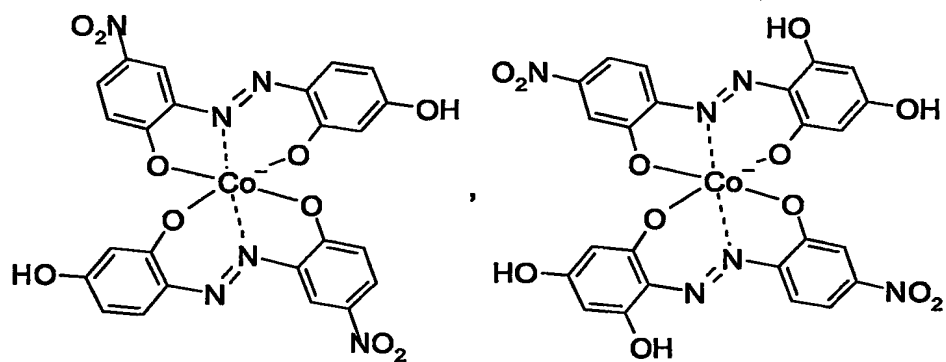
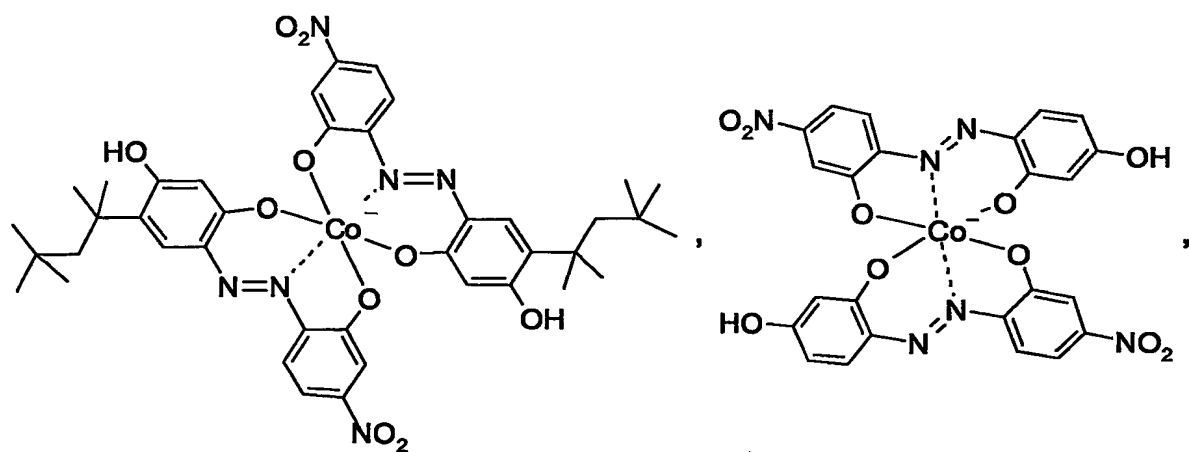
[Metallkomplex^{r+}]₀, (A^{m-})_p und (Zⁿ⁺)_q verstanden, welche wie zuvor angegeben gegebenenfalls miteinander gebunden sein können. Wie aus der zuvor gegebenen Definition zu erkennen ist, können die Teilstrukturen miteinander verbunden sein, oder auch mehrere identische oder verschiedene Teilstrukturen beispielsweise als Dimere vorliegen. Zusammengebundene M^{r+} und A^{m-} sind zum Beispiel (aber längst nicht ausschliesslich) Fe(OH)²⁺, Fe(Cl)²⁺, Ti(O)²⁺ oder V(O)³⁺.

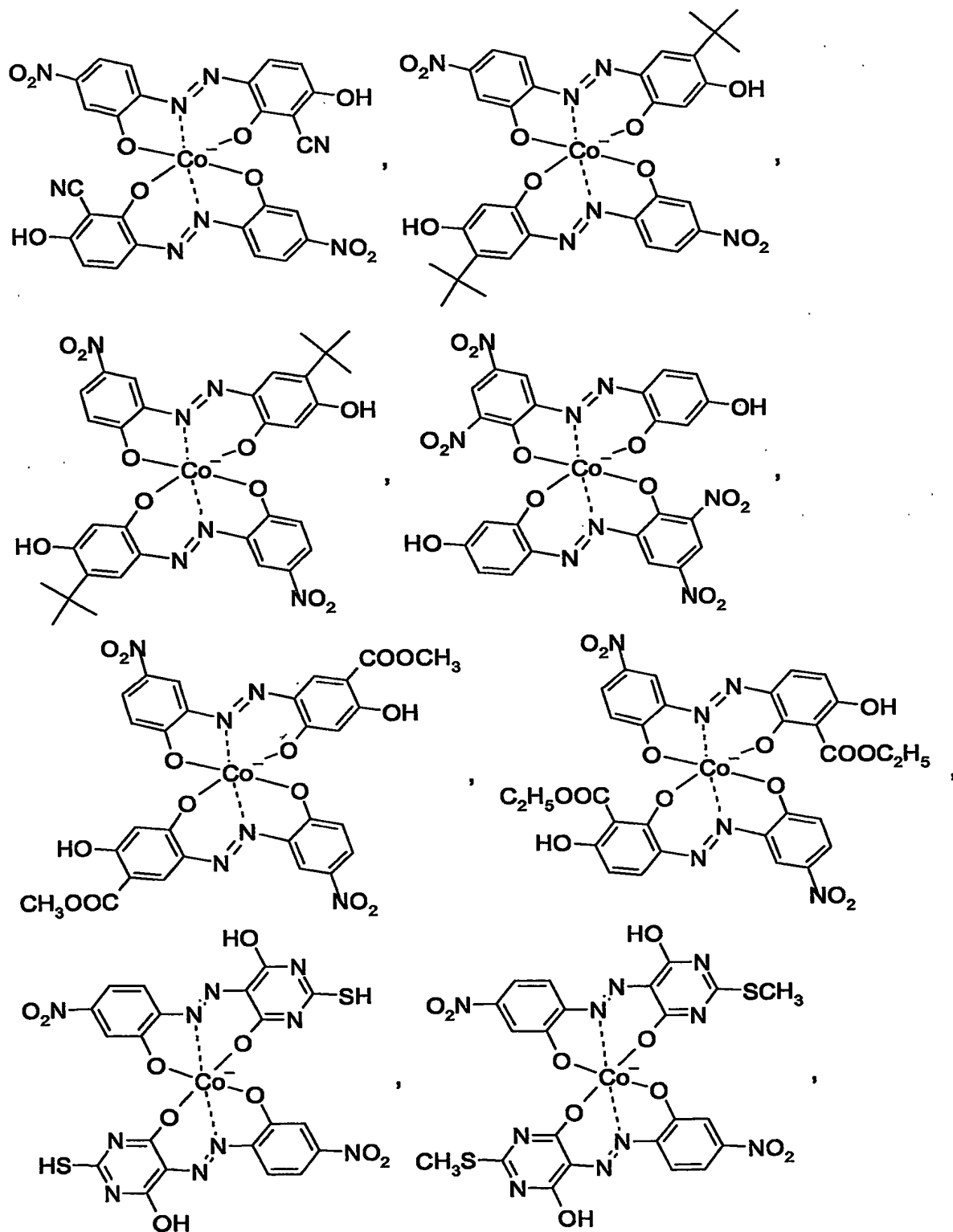
Beispielsweise können Verbindungen der Formel (I) oder (II) als Xanthen-Teilstrukturen Kationen enthalten, welche in US-5,851,621 beansprucht oder offenbart sind. Besonders bevorzugt sind alle Xanthen-Kationen, welche in CH 2002 828/02 und CH 2002 829/02 beansprucht oder offenbart sind, auf dessen Lehre hier ausdrücklich hingewiesen wird.

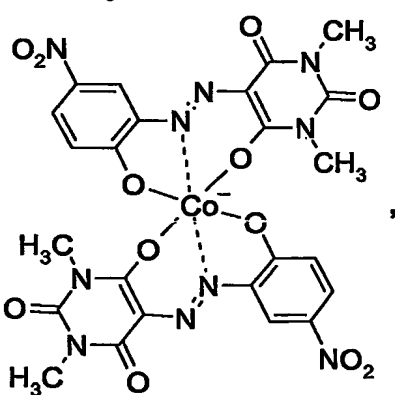
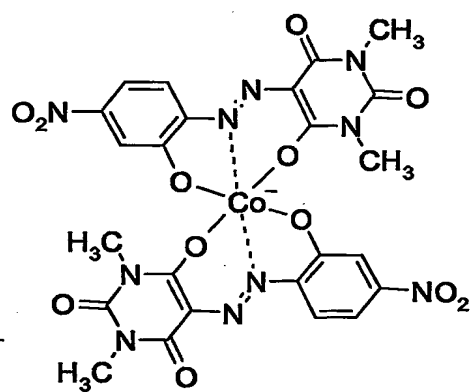
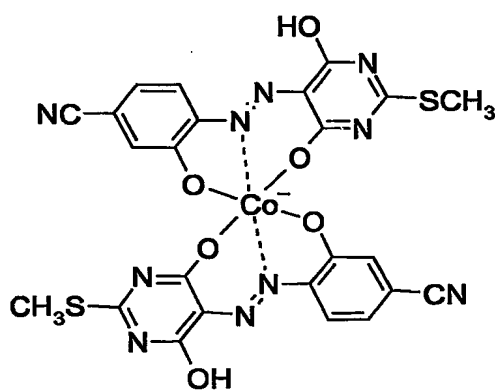
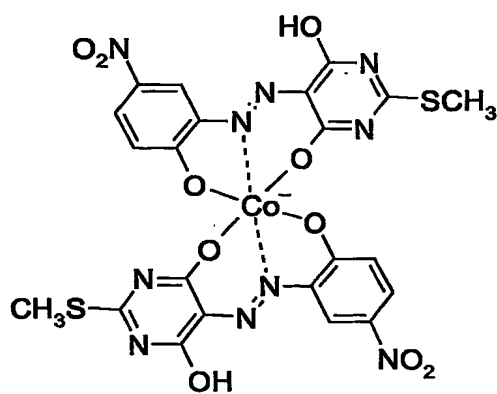
Besonders bevorzugt sind insbesondere auch Verbindungen der Formel (I) oder (II), worin n, o und q die Zahl 1, p die Zahl 0 sind, und r gleich 2 oder 3 sind.

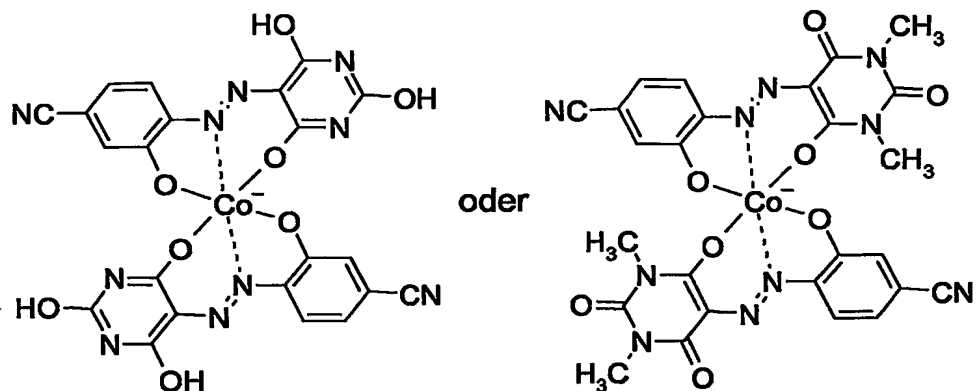
Interessante Verbindungen der Formel (I) sind insbesondere der Formel



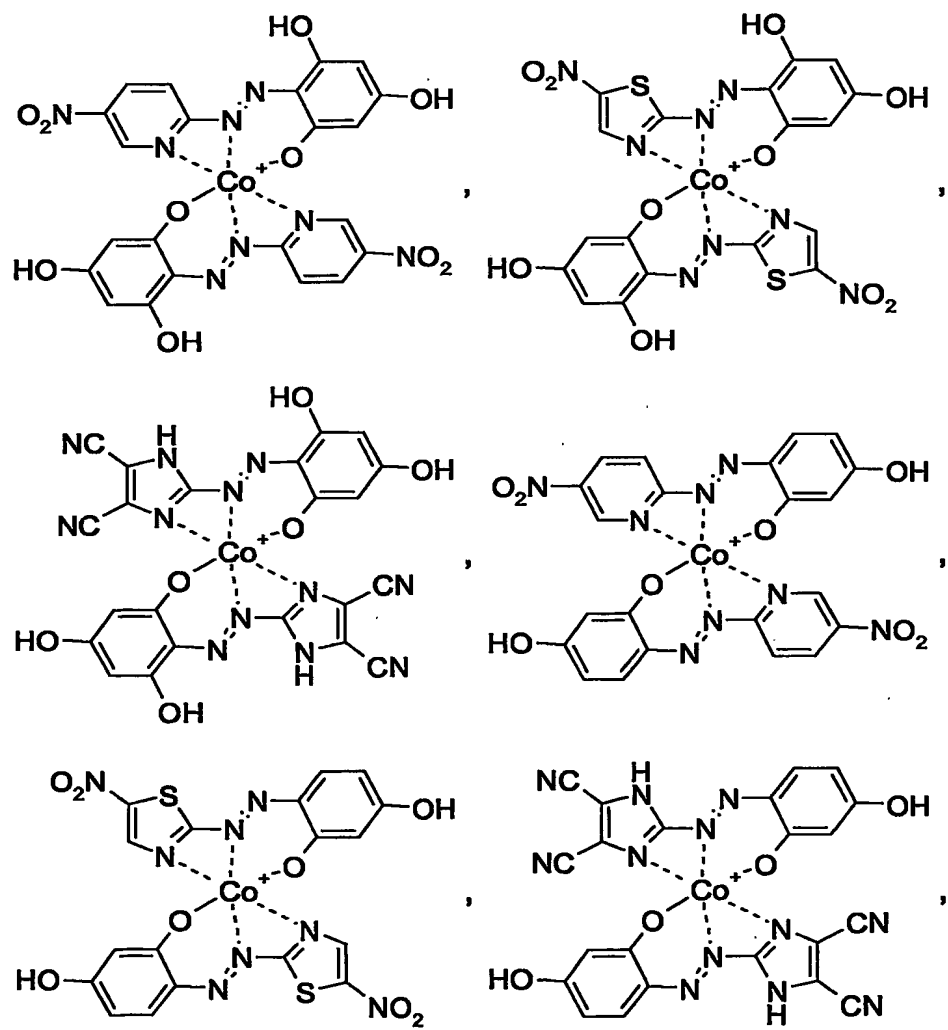


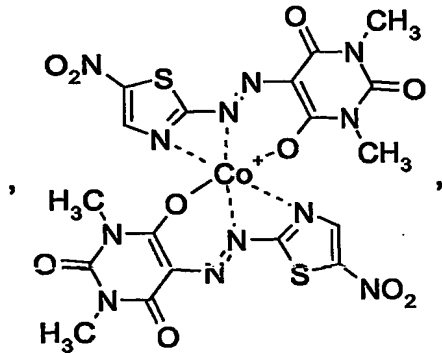
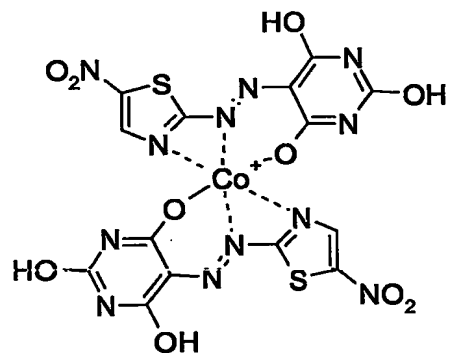
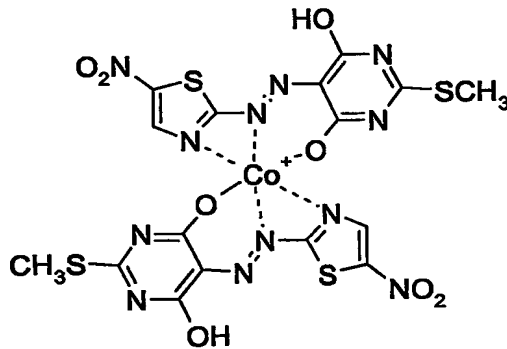
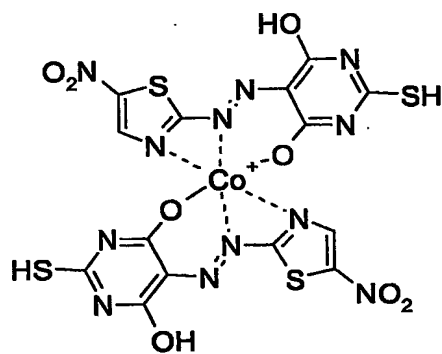
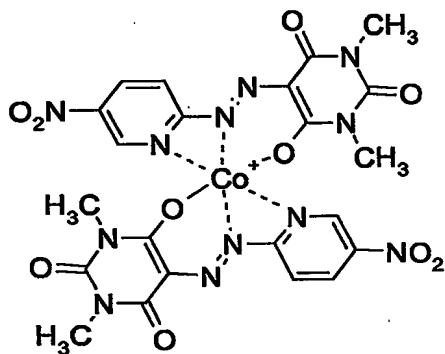
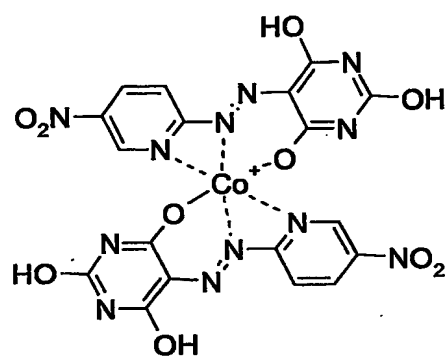
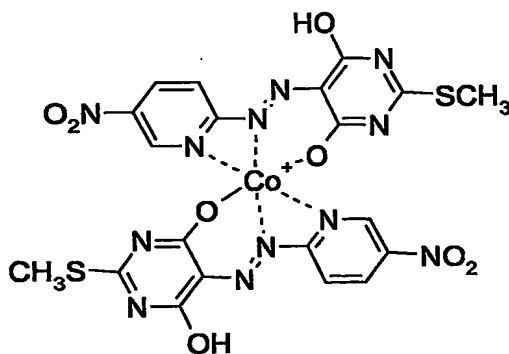
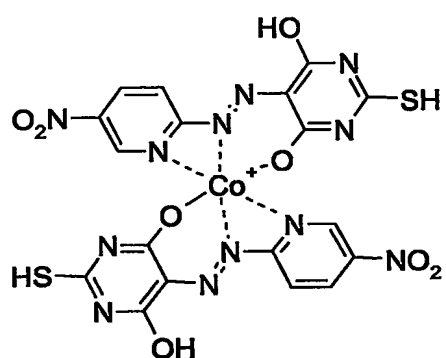


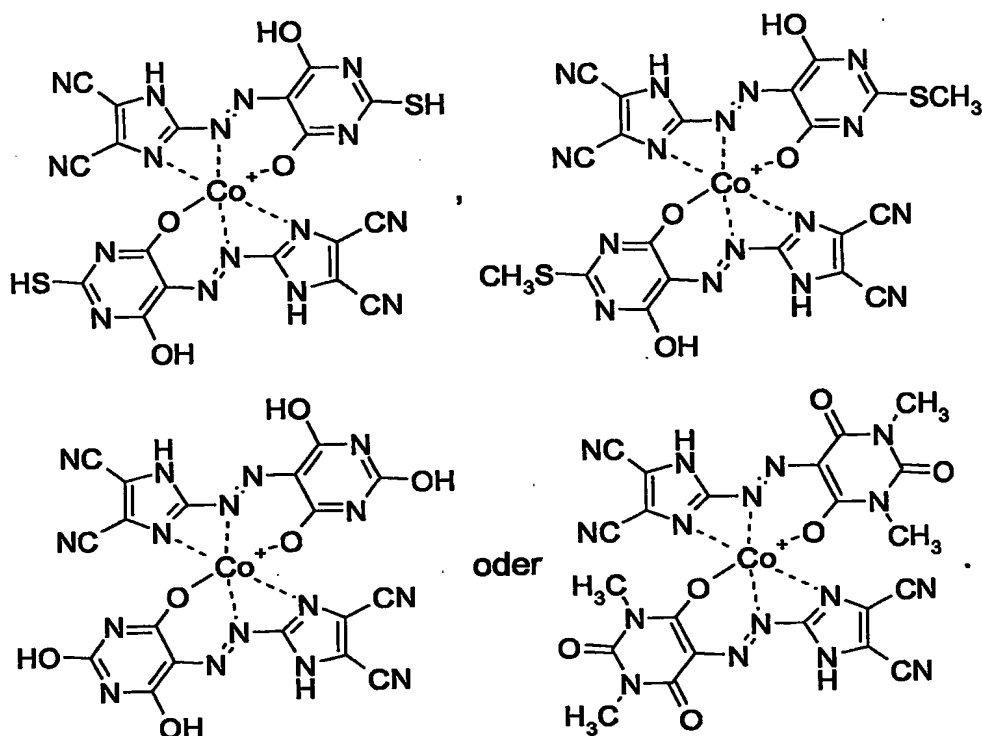




Interessante Verbindungen der Formel (II) sind insbesondere der Formel







Die Verbindungen der Formel (I) oder (II) sind zum Teil bekannte Verbindungen.

Diejenigen, welche noch neu sind, können analog zu den bekannten Verbindungen

5 nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die erfindungsgemäss verwendeten Metallkomplexe weisen als Feststoff eine überraschend äusserst schmale Absorptionsbande auf.

Das Substrat, welches als Träger für die darauf angebrachten Schichten fungiert, ist zweckmässig semi-transparent ($T \geq 10\%$) oder bevorzugt transparent ($T \geq 90\%$).

10 Der Träger kann eine Dicke von 0,01 bis 10 mm, bevorzugt von 0,1 bis 5 mm aufweisen.

Die Aufzeichnungsschicht ist bevorzugt zwischen dem transparenten Substrat und der reflektierenden Schicht angebracht. Die Dicke der Aufzeichnungsschicht beträgt von 10 bis 1000 nm, bevorzugt von 30 bis 300 nm, besonders bevorzugt

15 um zirka 80 nm, beispielsweise von 60 bis 120 nm. Die Absorption der Aufzeichnungsschicht beträgt dabei beim Absorptionsmaximum typisch von 0,1 bis 1,0. Ganz besonders bevorzugt wird die Schichtdicke abhängig von den jeweiligen

Brechungsindizes im nichtbeschrifteten, beziehungsweise im beschrifteten Zustand bei der Lesewellenlänge auf bekannte Weise so gewählt, dass im nichtbeschrifteten Zustand eine konstruktive Interferenz und im beschrifteten Zustand dagegen eine destruktive Interferenz resultieren, oder umgekehrt.

- 5 Die reflektierende Schicht, deren Dicke von 10 bis 150 nm betragen kann, hat bevorzugt eine hohe Reflektivität ($R \geq 45\%$, besonders bevorzugt $R \geq 60\%$), gekoppelt mit einer niedrigen Transparenz ($T \leq 10\%$). In weiteren Ausführungsformen, beispielsweise bei Medien mit mehreren Aufzeichnungsschichten, kann die Reflektorschicht ebenfalls semitransparent sein,
- 10 d.h. vergleichsweise hohe Transparenz (beispielsweise $T \geq 50\%$) und niedrige Reflektivität (beispielsweise $R \leq 30\%$) aufweisen.

- Die je nach Schichtaufbau oberste Schicht, zum Beispiel die Reflexionsschicht oder die Aufzeichnungsschicht, wird zweckmässig zusätzlich mit einer Schutzschicht versehen, welche eine Dicke von 0,1 bis 1000 μm , bevorzugt 0,1 bis 50 μm und
- 15 besonders bevorzugt 0,5 bis 15 μm aufweisen kann. Diese Schutzschicht kann gegebenenfalls auch als Haftvermittler für eine darauf angebrachte, zweite Substratschicht dienen, welche bevorzugt von 0,1 bis 5 mm dick ist und aus dem gleichen Material wie das Trägersubstrat besteht.

- Die Reflektivität des gesamten Aufzeichnungsmediums beträgt bevorzugt
- 20 mindestens 15%, besonders bevorzugt mindestens 40%.

- Hauptmerkmale der erfindungsgemässen Aufzeichnungsschicht sind die sehr hohe Anfangsreflektivität im genannten Wellenlängenbereich der Laserdioden, welche mit hoher Empfindlichkeit geändert werden kann, der hohe Brechungsindex, die
- 25 Gleichmässigkeit der Schriftbreite bei unterschiedlichen Pulsdauern sowie die gute Lichtbeständigkeit und die gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln.

Das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmedium ist mit den Infrarotlaserdioden der üblichen CD-Geräten nach den Anforderungen des Orange Book Standards weder

beschriftbar noch lesbar. Dadurch ist die Gefahr einer Beschädigung bei einem irrtümlichen Beschriftungsversuch in einem zu hohe Auflösung nicht befähigten Gerät vorteilhaft weitgehend gebannt. Durch die Verwendung von Farbstoffen der Formel (I) oder (II) ergeben sich vorteilhaft homogene, amorphe und

5 streuungsarme Aufzeichnungsschichten mit hohem Brechungsindex, und die Absorptionskante ist überraschend auch in der Festphase besonders steil. Weitere Vorteile sind die hohe Lichtstabilität am Tageslicht und unter Laserstrahlung niedriger Leistungsdichte bei gleichzeitiger hoher Empfindlichkeit unter

10 Laserstrahlung hoher Leistungsdichte, die gleichmässige Schriftbreite, der hohe Kontrast sowie die gute Thermo- und Lagerstabilität.

Bei gesteigerter Aufnahmegeschwindigkeit ergeben sich überraschend bessere Resultate, als mit bisher bekannten Aufzeichnungsmedien. Die Marken sind gegenüber dem umgebenden Medium genauer abgegrenzt und thermisch bedingte Deformationen treten nicht auf. Die Fehlerrate (BLER) und die statistischen

15 Schwankungen der Markenlängen (jitter) sind zudem sowohl bei normaler wie erhöhter Aufnahmegeschwindigkeit niedrig, so dass eine fehlerfreie Aufzeichnung und Wiedergabe über einen grossen Geschwindigkeitsbereich erfolgen kann. Es gibt auch bei hoher Aufnahmegeschwindigkeit kaum Ausschuss und beschriebene Medien werden beim Lesen nicht durch die Fehlerkorrektur ausgebremst. Die

20 Vorteile treten im ganzen Bereich von 600 bis 700 nm (bevorzugt 630 bis 690 nm) auf, werden jedoch besonders markant bei 640 bis 680 nm, ganz besonders bevorzugt bei 650 bis 670 nm, insbesondere bei 658 ± 5 nm.

Geeignete Substrate sind zum Beispiel Gläser, Mineralien, Keramiken und duroplastische oder thermoplastische Kunststoffe. Bevorzugte Träger sind Gläser

25 und homo- oder copolymere Kunststoffe. Geeignete Kunststoffe sind zum Beispiel thermoplastische Polycarbonate, Polyamide, Polyester, Polyacrylate und Polymethacrylate, Polyurethane, Polyolefine, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenfluorid, Polyimide, duroplastische Polyester und Epoxidharze. Das Substrat kann in reiner Form sein oder auch übliche Additive enthalten, beispielsweise UV-Absorber oder

30 Farbstoffe, wie zum Beispiel in JP 04/167 239 als Lichtschutz für die

Aufzeichnungsschicht vorgeschlagen wird. In letzterem Fall ist es gegebenenfalls zweckmässig, dass der zum Trägersubstrat zugesetzte Farbstoff ein relativ zum Farbstoff der Aufzeichnungsschicht um mindestens 10 nm, bevorzugt um mindestens 20 nm hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum aufweist.

- 5 Zweckmässig ist das Substrat in mindestens einem Teil des Bereichs von 600 bis 700 nm (bevorzugt wie zuvor angegeben) transparent, so dass es für mindestens 90% des darauf fallenden Lichtes der Beschriftungs- oder Auslesewellenlänge durchlässig ist. Das Substrat weist bevorzugt auf der Beschichtungsseite eine spiralförmige Führungsrille auf, mit einer Rillentiefe von 50 bis 500 nm, einer
- 10 Rillenbreite von 0,2 bis 0,8 μm und einem Spurabstand zwischen 2 Windungen von 0,4 bis 1,6 μm , besonders bevorzugt mit einer Rillentiefe von 100 bis 200 nm, einer Rillenbreite von 0,3 μm und einem Abstand zwischen 2 Windungen von 0,6 bis 0,8 μm . Die Aufzeichnungsschicht ist zweckmässig in und ausserhalb der Rille unterschiedlich dick, abhängig von der Rillentiefe; üblicherweise ist die Dicke der
- 15 Aufzeichnungsschicht in der Rille etwa 2 bis 20 \times grösser als ausserhalb, typisch in der Rille 5-10 \times grösser als ausserhalb. Die Aufzeichnungsschicht kann auch ausschliesslich in der Rille vorhanden sein.

Die erfindungsgemässen Speichermedien eignen sich daher besonders vorteilhaft zur optischen Aufnahme von DVD-Medien mit gegenwärtig üblicher kleinster

- 20 Pitlänge von 0,4 μm und Spurabstand von 0,74 μm . Die gegenüber bekannten Medien erhöhte Aufnahmegeschwindigkeit erlaubt eine synchrone oder für Spezialeffekte sogar beschleunigte Aufnahme von Videosequenzen in ausgezeichneter Bildqualität.

- 25 Die Aufzeichnungsschicht kann anstatt einer einzelnen Verbindung der Formel (I) oder (II) auch ein Gemisch solcher Verbindungen mit zum Beispiel 2, 3, 4 oder 5 erfindungsgemässen Metallazofarbstoffen enthalten. Durch Verwendung von Gemischen, beispielsweise Isomeren- oder Homologengemische, aber auch Gemische unterschiedlicher Strukturen, kann oft die Löslichkeit erhöht und/oder die Amorphität verbessert werden. Gegebenenfalls können Gemische von Ionenpaar-

verbindungen unterschiedliche Anionen, unterschiedliche Kationen oder sowohl unterschiedliche Anionen als auch unterschiedliche Kationen aufweisen.

Zur nochmaligen Steigerung der Beständigkeit können weiter gegebenenfalls auch bekannte Stabilisatoren in üblichen Mengen zugesetzt werden, wie zum Beispiel

- 5 ein in JP 04/025 493 beschriebenes Nickeldithiolat als Lichtstabilisator.

- 10 Die Aufzeichnungsschicht enthält eine Verbindung der Formel (I) oder (II) oder ein Gemisch solcher Verbindungen zweckmässig in einer ausreichenden Menge, um den Brechungsindex wesentlich zu beeinflussen, beispielsweise mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens von 30 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens von 40 bis 60 Gew.-%. Die Aufzeichnungsschicht kann insbesondere wertvoll eine Verbindung der Formel (I) oder (II) oder ein Gemisch mehrerer solcher Verbindungen als Hauptbestandteil enthalten, oder ausschliesslich oder im wesentlichen aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) oder (II) bestehen.

- 15 Weitere übliche Bestandteile sind möglich, wie zum Beispiel andere Chromophore (zum Beispiel solche mit Absorptionsmaximum bei 300 bis 1000 nm), UV-Absorber und/oder andere Stabilisatoren, $^1\text{O}_2$, Triplett- oder Lumineszenzlöcher ("quencher"), Schmelzpunktniedriger, Zersetzungsbeschleuniger oder alle andere Additive, welche in optischen Aufzeichnungsmitteln bereits beschrieben wurden,
- 20 beispielsweise Filmbildner.

- 25 Enthält die Aufzeichnungsschicht weitere Chromophore, so kann es sich prinzipiell um beliebige Farbstoffe handeln, welche bei der Aufnahme durch die Laserstrahlung zersetzt oder verändert werden können, oder auch gegenüber der Laserstrahlung inert sein können. Werden die weiteren Chromophore durch die Laserstrahlung zersetzt oder verändert, so kann dies direkt durch Absorption der Laserstrahlung erfolgen oder indirekt durch die Zersetzung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) oder (II) induziert werden, zum Beispiel thermisch.

Naturgemäss können weitere Chromophore oder farbige Stabilisatoren die optischen Eigenschaften der Aufzeichnungsschicht beeinflussen. Daher werden bevorzugt weitere Chromophore oder farbige Stabilisatoren verwendet, deren optischen Eigenschaften mit denjenigen der Verbindungen der Formel (I) oder (II) möglichst übereinstimmen oder möglichst unterschiedlich sind, oder aber die Menge weiterer Chromophore wird klein gehalten.

- Werden weitere Chromophore verwendet, deren optischen Eigenschaften mit denjenigen der Verbindungen der Formel (I) oder (II) möglichst übereinstimmen, so soll dies bevorzugt im Gebiet der langwelligsten Absorptionsflanke zutreffen.
- 10 Bevorzugt liegen die Wellenlängen der Inversionspunkte der weiteren Chromophore und der Verbindungen der Formel (I) oder (II) höchstens 20 nm, besonders bevorzugt höchstens 10 nm auseinander. In diesem Falle sollen sich die weiteren Chromophore und die Verbindungen der Formel (I) oder (II) gegenüber der Laserstrahlung ähnlich verhalten, so dass als weitere Chromophore bekannte
- 15 Aufzeichnungsmittel verwendet werden können, deren Wirkung von den Verbindungen der Formel (I) oder (II) synergistisch erhöht oder hochgetrieben wird.

- Werden weitere Chromophore oder farbige Stabilisatoren verwendet, deren optischen Eigenschaften von denjenigen der Verbindungen der Formel (I) oder (II) möglichst unterschiedlich sind, so weisen diese zweckmässig ein relativ zum
- 20 Farbstoff der Formel (I) oder (II) hypsochrom oder bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum auf. Bevorzugt liegen die Absorptionsmaxima dabei mindestens 50 nm, besonders bevorzugt mindestens 100 nm auseinander. Beispiele davon sind UV-Absorber, welche hypsochrom zum Farbstoff der Formel (I) oder (II) sind, oder auch farbige Stabilisatoren, welche bathochrom zum
- 25 Farbstoff der Formel (I) oder (II) sind und deren Absorptionsmaxima beispielsweise im NIR- oder IR-Gebiet liegen. Andere Farbstoffe können auch zwecks farblicher Kennzeichnung, Farbmaskierung („Diamantfarbstoffe“) oder Erhöhung der visuellen Ansehnlichkeit der Aufzeichnungsschicht zugesetzt werden. In all diesen Fällen sollen sich die weiteren Chromophore oder farbigen Stabilisatoren gegenüber
- 30 Licht- und Laserstrahlung bevorzugt möglichst inert verhalten.

Wird ein anderer Farbstoff zugesetzt, um die optischen Eigenschaften der Verbindungen der Formel (I) oder (II) zu verändern, so ist dessen Menge von den zu erreichenden optischen Eigenschaften abhängig. Der Fachmann wird keine Mühe bekunden, das Verhältnis von zusätzlichem Farbstoff zu Verbindung der Formel (I) oder (II) zu variieren, bis er das von ihm gewünschte Resultat bekommt.

Werden Chromophore oder farbige Stabilisatoren für andere Zwecke verwendet, so soll deren Menge bevorzugt klein sein, so dass deren Anteil an der Gesamtaborption der Aufzeichnungsschicht im Bereich von 600 bis 700 nm höchstens 20%, bevorzugt höchstens 10% beträgt. In einem solchen Fall beträgt die Menge zusätzlichen Farbstoffs oder Stabilisators zweckmässig höchstens 50 Gew.-%, bevorzugt höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf die Aufzeichnungsschicht.

Weitere Chromophore, welche gegebenenfalls in der Aufzeichnungsschicht zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) oder (II) verwendet werden können, sind zum Beispiel Cyanine und Cyaninmetallkomplexe (US 5958650), Styrylverbindungen (US-6,103,331), Oxonolfarbstoffe (EP-A-833314), Azofarbstoffe und Azometallkomplexe (JP-A-11/028865), Phthalocyanine (EP-A-232427, EP-A-337209, EP-A-373643, EP-A-463550, EP-A-492508, EP-A-509423, EP-A-511590, EP-A-513370, EP-A-514799, EP-A-518213, EP-A-519419, EP-A-519423, EP-A-575816, EP-A-600427, EP-A-676751, EP-A-712904, WO-98/14520, WO-00/09522, CH-693/01), Porphyrine und Azaporphyrine (EP-A-822546, US-5,998,093), Dipyrromethenfarbstoffe und deren Metallchelatverbindungen (EP-A-822544, EP-A-903733), Xanthenfarbstoffe und deren Metallkomplexsalze (US-5,851,621) oder Quadratsäureverbindungen (EP-A-568877), oder auch Oxazine, Dioxazine, Diazastyryle, Formazane, Anthrachinone oder Phenothiazine, wobei diese Liste keineswegs abschliessend ist und der Fachmann weitere bekannte Farbstoffe mitliest.

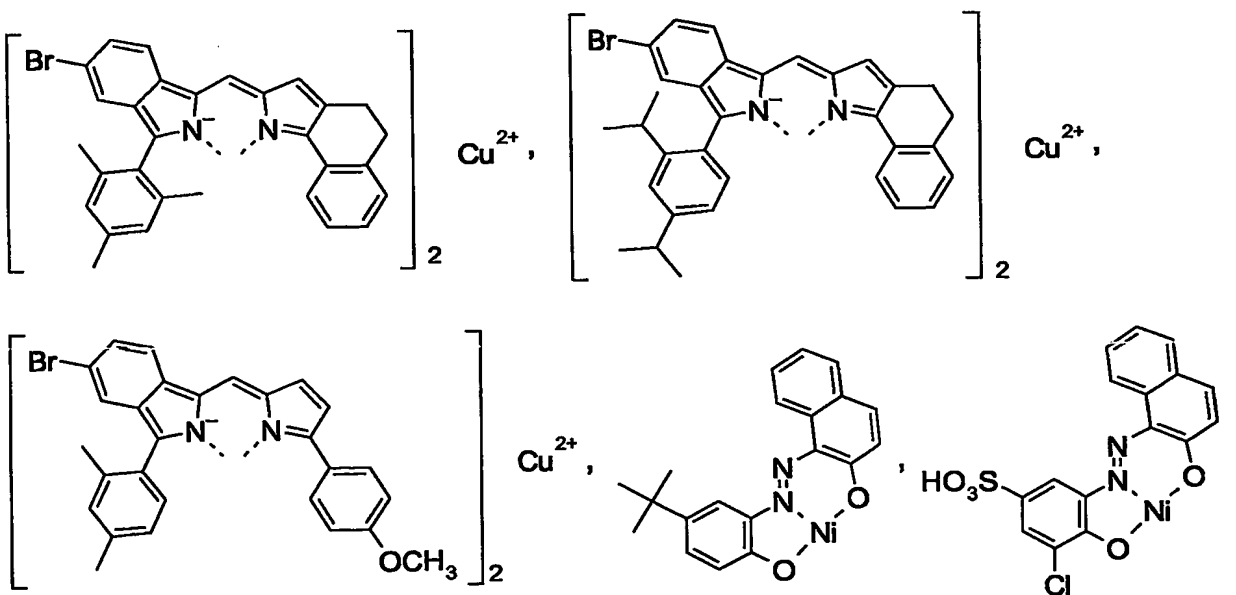
Ganz besonders bevorzugt wird jedoch kein zusätzlicher Chromophor zugesetzt, ausser es handelt sich dabei um einen farbigen Stabilisator.

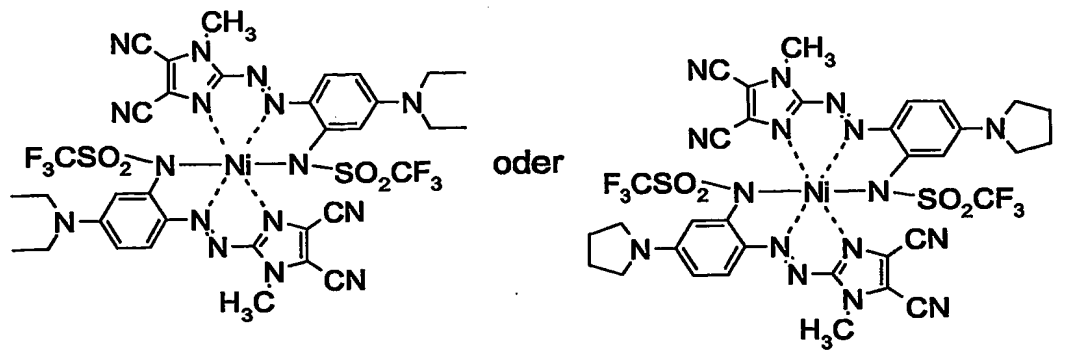
Stabilisatoren oder Fluoreszenzlöcher sind zum Beispiel Metallkomplexe von N

oder S enthaltenden Enolaten, Phenolaten, Bisphenolaten, Thiolaten, Bisthiolaten oder von Azo-, Azomethin- oder Formazanfarbstoffen, wie [®]Irgalan Bordeaux EL (Ciba Spezialitätenchemie AG), [®]Cibafast N3 (Ciba Spezialitätenchemie AG) oder ähnliche Verbindungen, gehinderte Phenole und ihre Derivate (gegebenenfalls auch als Anionen X⁻), wie [®]Cibafast AO (Ciba Spezialitätenchemie AG), Hydroxyphenyl-triazole, -triazine oder andere UV-Absorber, wie [®]Cibafast W oder [®]Cibafast P (Ciba Spezialitätenchemie AG) oder gehinderte Amine (TEMPO oder HALS, auch als Nitroxide oder NOR-HALS, gegebenenfalls auch als Anionen X⁻).

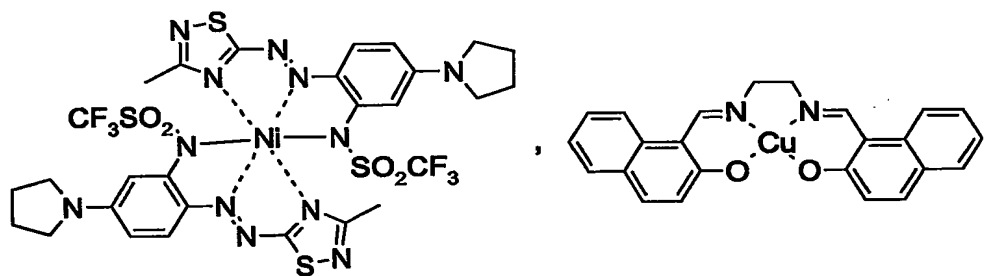
Viele solche Strukturen sind bekannt, teilweise auch in Zusammenhang mit optischen Aufzeichnungsmedien, beispielsweise aus US-5,219,707, JP-A-06/199045, JP-A-07/76169, oder JP-A-07/262604. Es kann sich dabei zum Beispiel um Salze der zuvor offenbarten Metallkomplexanionen mit beliebigen, beispielsweise den zuvor offenbarten Kationen handeln.

Zudem kommen zusätzlich neutrale Metallkomplexe in Frage, beispielsweise diejenigen in EP 0 822 544, EP 0 844 243, EP 0 903 733, EP 0 996 123, EP 1 056 078, EP 1 130 584 oder US 6,162,520 offenbarten Metallkomplexe, wie zum Beispiel

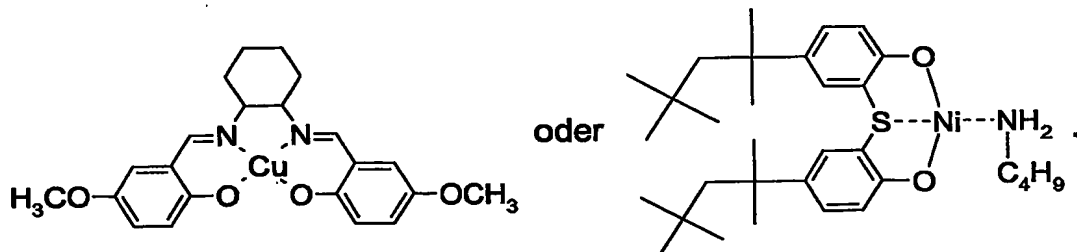
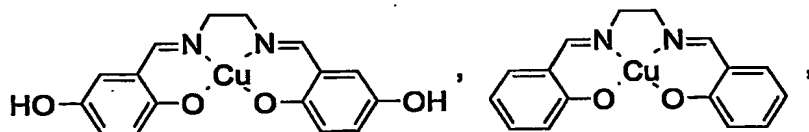




oder auch andere bekannte Metallkomplexe, illustriert zum Beispiel durch die Verbindungen der Formel



5



10

Der Fachmann weiss aus anderen optischen Informationsmedien oder wird ohne Mühe erkennen, welche Additive in welcher Konzentration für welchen Zweck besonders gut geeignet sind. Geeignete Konzentrationen von Additiven sind beispielsweise von 0,001 bis 1000 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Aufzeichnungsmittel der Formel (I) oder (II).

Das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmedium kann neben den Verbindungen der

Formel (I) oder (II) zusätzlich auch Salze enthalten, beispielsweise Ammoniumchlorid, Pentadecylammoniumchlorid, Cobalt-(II)-chlorid, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriummethylsulfonat oder Natriummethylsulfat, deren Ionen beispielsweise von den verwendeten Komponenten stammen können.

- 5 Gegebenenfalls sind die zusätzlichen Salze bevorzugt in Mengen bis 20 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Totalgewicht der Aufzeichnungsschicht.

Als reflektierendes Material für die Reflexionsschicht eignen sich besonders Metalle, welche die zur Aufzeichnung und Wiedergabe verwendete Laserstrahlung gut reflektieren, zum Beispiel die Metalle der dritten, vierten und fünften

- 10 Hauptgruppe und der Nebengruppen des periodischen Systems der chemischen Elemente. Besonders geeignet sind Al, In, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu, sowie deren Legierungen. Besonders bevorzugt ist aus Gründen der hohen Reflektivität und leichten
15 Herstellbarkeit eine Reflexionsschicht aus Aluminium, Silber, Kupfer, Gold oder deren Legierungen.

Als Material für die Schutzschicht eignen sich hauptsächlich Kunststoffe, die in dünner Schicht entweder direkt oder mit Hilfe von Haftsichten auf den Träger oder die oberste Schicht aufgetragen sind. Man wählt zweckmässig mechanisch und thermisch stabile Kunststoffe mit guten Oberflächeneigenschaften, die noch
20 modifiziert, zum Beispiel beschrieben werden können. Es kann sich sowohl um duroplastische wie auch um thermoplastische Kunststoffe handeln. Bevorzugt sind strahlungsgehärtete (zum Beispiel mit UV-Strahlung) Schutzschichten, die besonders einfach und wirtschaftlich herstellbar sind. Strahlungshärtbare

- 25 Materialien sind in grosser Vielzahl bekannt. Beispiele für strahlungshärtbare Monomere und Oligomere sind Acrylate und Methacrylate von Diolen, Triolen und Tetrolen, Polyimide aus aromatischen Tetracarbonsäuren und aromatischen Diaminen mit C₁-C₄Alkylgruppen in mindestens zwei Orthostellungen der Aminogruppen, und Oligomere mit Dialkyl-, zum Beispiel
30 Dimethylmaleinimidylgruppen.

- Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmedien können auch zusätzliche Schichten aufweisen, wie zum Beispiel Interferenzschichten. Es ist auch möglich, Aufzeichnungsmedien mit mehreren (zum Beispiel zwei, drei, vier oder fünf) Aufzeichnungsschichten aufzubauen. Der Aufbau und die Verwendung solcher
- 5 **Materiale sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt sind gegebenenfalls Interferenzschichte, welche zwischen der Aufzeichnungsschicht und der reflektierenden Schicht und/oder zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat angeordnet sind und aus einem dielektrischen Material bestehen, zum Beispiel wie in EP 353 393 beschrieben aus TiO_2 , Si_3N_4 , ZnS oder Silikonharzen.**
- 10 **Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmedien können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, wobei je nach verwendeten Materialien und deren Funktionsweise unterschiedliche Beschichtungsmethoden angewandt werden können.**
- Geeignete Beschichtungsverfahren sind zum Beispiel Tauchen, Giessen, Streichen, Rakeln und Schleudergiessen, sowie Aufdampfverfahren, die im
- 15 **Hochvakuum durchgeführt werden. Bei der Anwendung von zum Beispiel Giessverfahren werden im allgemeinen Lösungen in organischen Lösungsmitteln verwendet. Bei der Verwendung von Lösungsmitteln ist darauf zu achten, dass die verwendeten Träger gegen diese Lösungsmittel unempfindlich sind. Geeignete Beschichtungsverfahren und Lösungsmittel sind zum Beispiel in EP-A-401791**
- 20 **beschrieben.**
- Die Aufzeichnungsschicht wird bevorzugt durch Aufschleudern einer Farbstofflösung aufgebracht, wobei als Lösungsmittel insbesondere Alkohole, wie zum Beispiel 2-Methoxyethanol, n-Propanol, Isopropanol, Isobutanol, n-Butanol,
- 25 **1-Methoxy-2-propanol, Amylalkohol oder 3-Methyl-1-butanol oder bevorzugt fluorierte Alkohole, wie zum Beispiel 2,2,2-Trifluorethanol oder 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol, und Gemische davon, sich bewährt haben. Selbstverständlich können auch andere Lösungsmittel oder auch Lösungsmittelgemische verwendet werden, beispielsweise diejenigen in EP-A-511598 und EP-A-833316 beschriebenen**

- Lösungsmittelgemische. Ether (Dibutylether), Ketone (2,6-Dimethyl-4-heptanon, 5-Methyl-2-hexanon), Ester (z.B. die aus CH 2002 828/02 bekannten Milchsäureester) oder gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Toluol, Xylol oder wie in PCT/EP03/00541 offenbart tert.-Butyl-benzol und ähnliche Verbindungen) können auch verwendet werden, gegebenenfalls auch als Gemische (z.B. Dibutylether / 2,6-Dimethyl-4-heptanon) oder als Mischkomponenten.

- Der Aufschleuderungsfachmann probiert in der Regel routinemässig alle ihm bekannten Lösungsmittel sowie binäre und ternäre Mischungen davon aus, um die Lösungsmittel oder -Gemische herauszufinden, welche zu qualitativ guten und zugleich kostengünstigen Aufzeichnungsschicht enthaltend die Festkomponenten seiner Wahl führen. Bei solche Optimierungen lassen sich auch bekannte Methoden der Verfahrenstechnik anwenden, wodurch die Anzahl durchzuführender Experimente minimalisieren lässt.
- 15 Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines optischen Aufzeichnungsmediums, worin eine Lösung einer Verbindung der Formel oder (I) oder (II) in einem organischen Lösungsmittel auf ein Substrat mit Vertiefungen aufgetragen wird. Bevorzugt wird die Auftragung mittels Aufschleuderung durchgeführt.
- 20 Das Aufbringen der metallischen Reflexionsschicht erfolgt bevorzugt durch Sputtern, Aufdampfen im Vakuum oder chemische Dampfaufschcheidung (CVD). Die Sputtertechnik wird wegen der hohen Haftfähigkeit zum Träger für das Aufbringen der metallischen Reflexionsschicht besonders bevorzugt. Diese Techniken sind bekannt und in Fachbüchern beschrieben (z.B. J.L. Vossen und W. Kern, "Thin Film Processes", Academic Press, 1978).
- 25

Der Aufbau des erfindungsgemässen Aufzeichnungsmediums richtet sich hauptsächlich nach der Auslesemethode; bekannte Funktionsprinzipien sind die Messung der Veränderung der Transmission oder, bevorzugt, der Reflexion. Es ist aber auch zum Beispiel bekannt, anstatt der Transmission oder Reflexion die

Fluoreszenz zu messen.

Wenn das Aufzeichnungsmaterial gemäss der Veränderung der Reflexion aufgebaut wird, so können zum Beispiel folgende Strukturen zur Anwendung kommen: transparenter Träger / Aufzeichnungsschicht (gegebenenfalls
5 mehrschichtig) / Reflexionsschicht und falls zweckmässig, Schutzschicht (nicht unbedingt transparent); oder Träger (nicht unbedingt transparent) / Reflexionsschicht / Aufzeichnungsschicht und falls zweckmässig transparente Schutzschicht. Im ersten Fall wird das Licht von der Trägerseite eingestrahlt, während im letzten Fall die Strahlung von der Aufzeichnungsschicht- bzw.
10 gegebenenfalls von der Schutzschichtseite einfällt. In beiden Fällen befindet sich der Lichtdetektor auf gleicher Seite wie die Lichtquelle. Der ersterwähnte Aufbau des erfindungsgemäss zu verwendenden Aufzeichnungsmaterials ist im allgemeinen bevorzugt.

Wenn das Aufzeichnungsmaterial gemäss der Veränderung der Lichttransmission aufgebaut wird, kommt zum Beispiel folgende andere Struktur in Frage:
15 transparenter Träger/Aufzeichnungsschicht (gegebenenfalls mehrschichtig) und, falls zweckmässig, transparente Schutzschicht. Das Licht zur Aufzeichnung sowie zum Auslesen kann entweder von der Trägerseite oder der Aufzeichnungsschicht- bzw. gegebenenfalls der Schutzschichtseite eingestrahlt werden, wobei sich der
20 Lichtdetektor in diesem Fall immer auf der Gegenseite befindet.

Geeignete Laser sind solche mit der Wellenlänge 600 bis 700 nm, zum Beispiel handelsübliche Laser einer Wellenlänge von 602, 612, 633, 635, 647, 650, 670 oder 680 nm, insbesondere Halbleiter-Laser wie GaAsAl-, InGaAlP- oder GaAs-Laserdioden einer Wellenlänge insbesondere von etwa 635, 650 oder 658 nm. Die
25 Aufzeichnung erfolgt beispielsweise Punkt für Punkt in an sich bekannter Weise, indem der Laser entsprechend den Markenlängen moduliert und dessen Strahlung auf die Aufzeichnungsschicht fokussiert wird. Aus der Fachliteratur ist bekannt, dass andere Methoden gegenwärtig entwickelt werden, welche auch verwendbar sein werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht eine Speicherung von Informationen mit hoher Zuverlässigkeit und Beständigkeit, welche sich durch eine sehr gute mechanische und thermische Stabilität sowie durch eine hohe Lichtstabilität und scharfe Randzonen der Pits auszeichnen. Besonders vorteilhaft sind der hohe

- 5 Kontrast, der niedrige Jitter und das überraschend hohe Signal/Rauschverhältnis, wodurch ein einwandfreies Auslesen gewährleistet ist. Die hohe Speicherkapazität ist insbesondere im Video- und Multimediabereich wertvoll.

Das Auslesen der Information erfolgt nach an sich bekannten Methoden durch Registrierung der Veränderung der Absorption oder der Reflexion unter

- 10 Verwendung von Laserstrahlung, zum Beispiel wie in "CD-Player und R-DAT Recorder" (Claus Biaesch-Wiepeke, Vogel Buchverlag, Würzburg 1992) beschrieben.

Das erfindungsgemässe Informationen enthaltende Medium stellt insbesondere ein optisches Informationsmaterial vom WORM-Typ dar. Es kann zum Beispiel als

15 abspielbare DVD (digital versatile disk), als Speichermaterial für Computer oder als Ausweis- und Sicherheitskarte oder für die Herstellung von diffraktiven optischen Elementen, beispielsweise Hologrammen, verwendet werden.

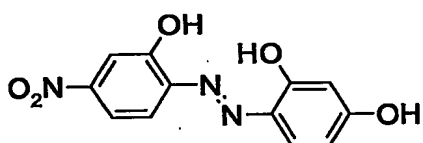
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur optischen Aufzeichnung, Speicherung oder Wiedergabe von Information, dadurch

- 20 gekennzeichnet, dass ein erfindungsgemässes Aufzeichnungsmedium verwendet wird. Die Aufzeichnung und/oder die Wiedergabe erfolgen zweckmässig im Wellenlängenbereich von 600 bis 700 nm, bevorzugt wie bereits angegeben.

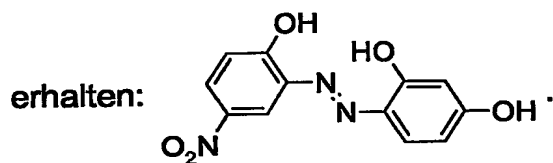
Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher (alle Prozentangaben gewichtsmässig, falls nichts anderes angegeben):

- 25 Beispiel 1 : 49,8 g 2-Amino-5-nitrophenol werden einer Lösung von 75,0 ml 37%iger Salzsäure in 750 ml Ethanol zugegeben. Nach Kühlung auf 0-5°C werden 79,5 ml einer wässrigen 4M-Natriumnitritlösung über eine Zeitspanne von 30 Min. eingeleitet. Die gelbe Suspension wird 1 Std. bei 0-5°C gerührt, dann innert 30

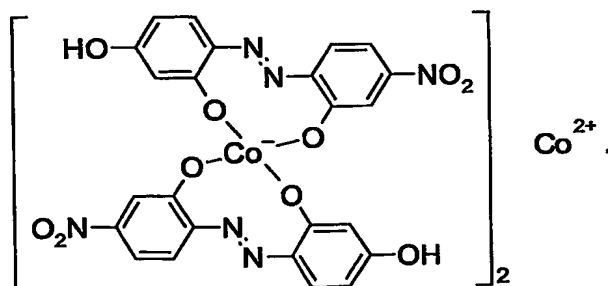
- Min. einer kalten Lösung von 33 g Resorcin in 600 ml Wasser bei pH 9,5 - 10 zugetropft. Der pH wird auf diesen Wert durch gleichzeitiges Zutropfen von 165 ml 5M-Natronlauge eingestellt. Es entsteht eine dunkel-violette Suspension, welche nach einer Stunde Ausrühren mit 4M-Salzsäure neutralisiert und abfiltriert wird. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und bei 50-55°C / $2 \cdot 5 \cdot 10^3$ Pa 48 Std. getrocknet. 79,7 braunes Pulver folgender Formel werden erhalten:



Beispiel 2: Analog zu Beispiel 1 werden 21,3 g braunes Pulver folgender Formel



- Beispiel 3:** 18,2 g Produkt gemäss Beispiel 1 werden in 300 ml Ethanol bei 70°C gelöst. 7,5 g Cobalt-(II)-acetat Tetrahydrat werden der roten Lösung zugegeben, wobei die Farbe von Rot auf Violett umschlägt. Nach 2 Std. bei 70°C wird auf 50°C gekühlt und klärfiltriert. 1500 ml Hexan werden bei 23°C langsam dem Filtrat zugegeben und die Ausfällung wird abfiltriert. Der Rückstand wird mit Propanol gewaschen und bei 85°C / 1 Pa 12 Std getrocknet, wobei man 12,6 g schwarzes Pulver folgender Struktur erhält:



- Dieses Spuren von Lösungsmitteln enthaltende Produkt kann chromatographisch gereinigt werden (Kieselgel 32-63, CB 09332-22 / Brunschwig Chemie, Eluiermittel: Ethylacetat / Isopropanol / Essigsäure / Wasser 12:3:1:1 Vol/Vol).

$^1\text{H-NMR}$: 8,48/8,51(d), 7,80/7,83(d), 7,61/7,64(d), 7,40(s), 6,39/6,42(d), 6,05(s);

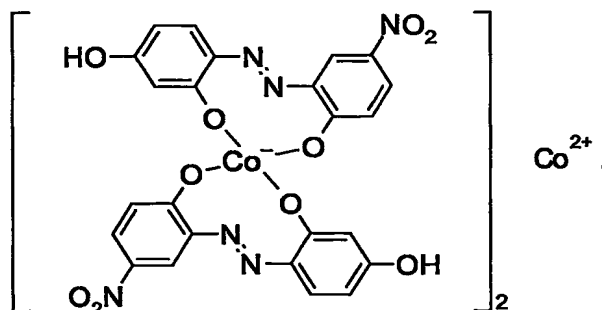
R_f : 0.78 violett (Kieselgel, Butylacetat / Pyridin / Wasser 8:8:3 Vol/Vol);

Cobalt: 12,1 % (th. 12,57 %);

UV/VIS (Ethanol): $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm} / \epsilon = 29100$;

5 bei Zugabe von NaOH: $\lambda_{\max} = 573 \text{ nm} / \epsilon = 49400$.

Beispiel 4: Man verfährt analog zu Beispiel 3, verwendet jedoch 4,1 g des Produktes gemäss Beispiel 2 anstelle des Produktes gemäss Beispiel 1 und erhält 1,3 g schwarzes Pulver folgender Struktur:



10 Dieses Spuren von Lösungsmitteln enthaltende Produkt kann chromatographisch gereinigt werden (Kieselgel 32-63, CB 09332-22 / Brunschwig Chemie, Eluiermittel: Ethylacetat / Isopropanol / Essigsäure / Wasser 12:3:1:1 Vol/Vol).

$^1\text{H-NMR}$: 9,10(s), 7,95;7,98(d), 7,79/7,82(d), 6,68;6,71(d), 6,31;6,34(d), 6,00(s);

R_f : 0.78 orange (Kieselgel, Butylacetat / Pyridin / Wasser 8:8:3 Vol/Vol);

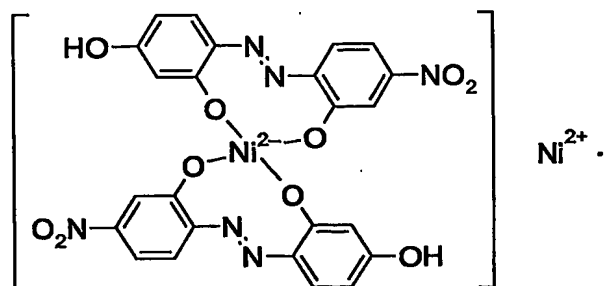
15 Cobalt: 12,3 % (th. 12,57 %);

UV/VIS (Ethanol): $\lambda_{\max} = 479 \text{ nm} / \epsilon = 29600$;

bei Zugabe von NaOH: $\lambda_{\max} = 525 \text{ nm} / \epsilon = 44000$.

Beispiel 5: Man verfährt analog zu Beispiel 3, verwendet jedoch 12,1 g des Produktes gemäss Beispiel 1 und Nickel-(II)-acetat Tetrahydrat anstelle von Cobalt-acetat Tetrahydrat und erhält 6,6 g dunkelbraunes Pulver der Formel:

20

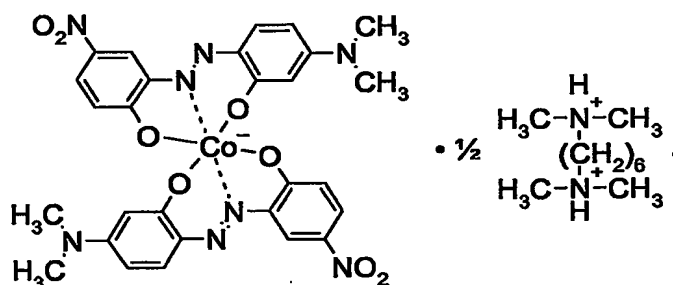


UV/VIS (Ethanol): $\lambda_{\max} = 533 \text{ nm} / \epsilon = 43500$;

bei Zugabe von NaOH: $\lambda_{\max} = 580 \text{ nm} / \epsilon = 54200$.

Vergleichsbeispiel 1: Man stellt die Verbindung Nummer 2 gemäss US-6,168,843

5 her



Beispiele 6-7 + Vergleichsbeispiel 2: 1,0 Gew.% der Verbindungen gemäss den Beispielen 3 und 4 sowie dem Vergleichsbeispiel werden je in 1-Propanol gelöst und auf einen planen Polycarbonatsubstrat schleuderbeschichtet. Die optischen Parameter der Feststoffschicht werden mittels eines ETA-Spektralreflexions-transmissionstesters (Steag ETA-Optik GmbH) ermittelt:

10

Verbindung gemäss:	k_{\max}	n_{\max}
Beispiel 3	0,77	2,37
Beispiel 4	0,80	2,45
Vergleichsbeispiel 1	0,82	2,30

Mit den erfindungsgemässen Verbindungen wird überraschend gegenüber der Vergleichsverbindung einen deutlich höheren Brechungsindex im Festkörper

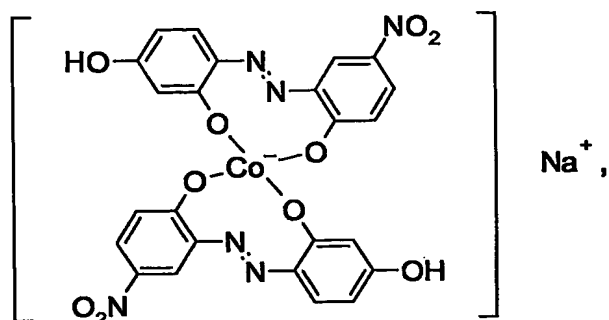
festgestellt.

Beispiel 8: Eine Lösung von 0,45 g der Verbindung gemäss Beispiel 3 und 1,35 g der Verbindung gemäss Beispiel 4 in 19,6 g 2-Ethoxy-ethanol und 59,0 g n-Propanol wird durch einen Teflonfilter mit Porenweite 0,2 μm filtriert und auf die
5 Oberfläche einer 0,6 mm dicken, gerillten Polycarbonatscheibe (Rillentiefe: 190 nm, Rillenbreite 290 nm, Spurbstand 0,74 μm) vom Durchmesser 120 mm nach dem Schleuderbeschichtungsverfahren bei 1500 U/min aufgetragen. Der Überschuss an Lösung wird durch Erhöhen der Umdrehungszahl abgeschleudert. Beim Abdampfen des Lösungsmittels bleibt der Farbstoff als gleichmässige, amorphe
10 Feststoffschicht zurück. Getrocknet wird in einem Umluftofen bei 70°C (10 min). In einer Vakuumbeschichtungsapparatur (Twister, Balzers Unaxis) wird dann eine 60 nm dicke Silberschicht auf die Aufzeichnungsschicht durch Zerstäuben aufgebracht. Anschliessend wird darauf eine 6 μm dicke Schutzschicht aus einem UV-härtbaren Photopolymer (TM650-020, DSM) mittels Schleuderbeschichtung
15 aufgebracht. Der Aufzeichnungsträger weist bei 658 nm eine gute Reflektivität auf. Auf einem kommerziellen Aufzeichnungsgerät (Pioneer A03 DVD-R(G)) werden mit Laserdioden der Wellenlänge 658 nm mit einer Laserleistung von 9,8 mW Marken mit einer Geschwindigkeit von 3,5 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ eingeschrieben.

Beispiele 9-10: Man verfährt analog zu Beispiel 8, verwendet jedoch die
20 Verbindungen gemäss den Beispielen 4 beziehungsweise 5 anstelle des Produktes gemäss Beispiel 3.

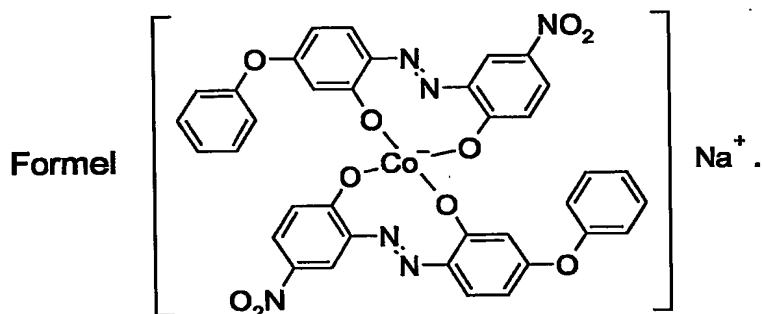
Beispiel 11: 4,13 g des Produktes gemäss Beispiel 2 werden in 200 ml Wasser verrührt und mit 27,0 ml 20%ige Sodalösung gefolgt von 1,8 ml 15 %ige Natronlauge bei 50°C gelöst. Danach wird bei 50-60 °C innert 1 Std. mit 7,0 ml 1m
25 Co-Acetatlösung titriert (Umschlag von gelb/orange nach rot), wobei der pH-Wert mit 0,4 ml 15 %ige Natronlauge auf 8,5-9 konstant gehalten wird. Dann werden 40 g NaCl zugegeben nach Abkühlung auf 23°C der pH-Wert mit 6,0 ml 2n HCl auf 8,5 gestellt und 2 Std nachgerührt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit 500 ml 10%ige NaCl-Lösung gewaschen und 12 Std bei 70°C / 1 Pa getrocknet. Man

erhält 8,3 g Rohprodukt der Formel

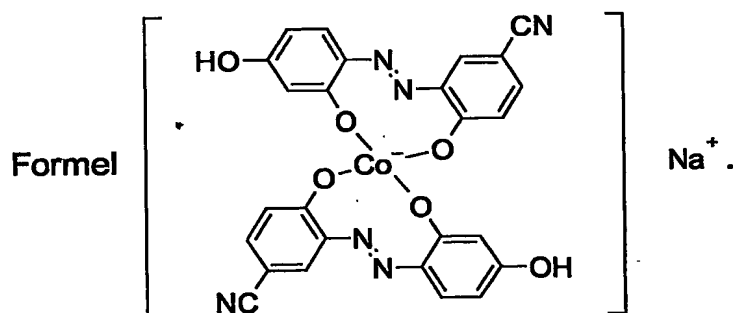


welches falls erwünscht aus n-Propanol umkristallisiert werden kann.

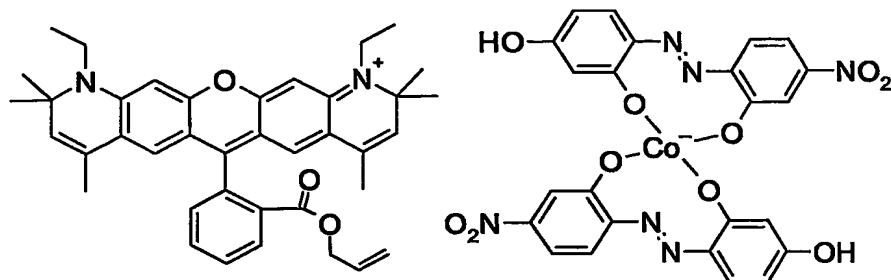
Beispiel 12: Analog zu den vorherigen Beispielen erhält man die Verbindung der



5 Beispiel 13: Analog zu den vorherigen Beispielen erhält man die Verbindung der

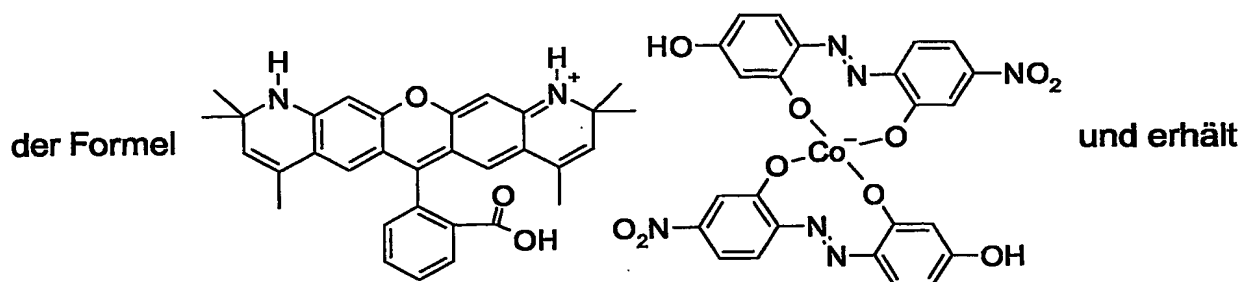


Beispiel 14: Eine Lösung von 2 g der Verbindung der Formel



in 94 g 1-Methoxy-2-propanol und 3 g Cyclopentanol wird durch einen Teflonfilter mit Porenweite 0,2 μm filtriert und auf die Oberfläche einer 0.6 mm dicken, gerillten Polycarbonatscheibe (Rillentiefe: 170 nm, Rillenbreite 330 nm, Spurabstand 0.74 μm) vom Durchmesser 120 mm nach dem Schleuderbeschichtungsverfahren bei 1800 U/min aufgetragen. Der Überschuss an Lösung wird durch Erhöhen der Umdrehungszahl abgeschleudert. Beim Abdampfen des Lösungsmittels bleibt der Farbstoff als gleichmässige, amorphe Feststoffschicht zurück. Getrocknet wird in einem Umluftofen bei 70°C (20 min). Die optischen Werte sind gut ($n_{658} = 2,47$ / $k_{658} = 0,056$). In einer Vakuumbeschichtungsapparatur (Twister, Balzers Unaxis) wird dann eine 80 nm dicke Silberschicht auf die Aufzeichnungsschicht durch Zerstäuben aufgebracht. Anschliessend wird darauf eine Schutzschicht aus einem UV-härtbaren Photopolymer ($^{\text{TM}}$ 650-020, DSM) mittels Schleuderbeschichtung aufgebracht. Der Aufzeichnungsträger weist bei 658 nm eine Reflektivität von 46% auf. Auf einem kommerziellen Testgerät (DDU-1000, Pulstec Japan) werden mit Laserdiode der Wellenlänge 658 nm Marken mit einer Geschwindigkeit von 3,5 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ und einer Leistung von 8,7 mW in die aktive Schicht eingeschrieben. Anschliessend werden auf einem kommerziellen Testgerät (DVD Pro, Audio Dev) folgende dynamischen Parameter ermittelt: DTC Jitter 7,5%, R14H 46%, I14/I14H 0,57; Asymmetry 7,8%. Das Medium zeigt insbesondere eine hohe Sensitivität auf.

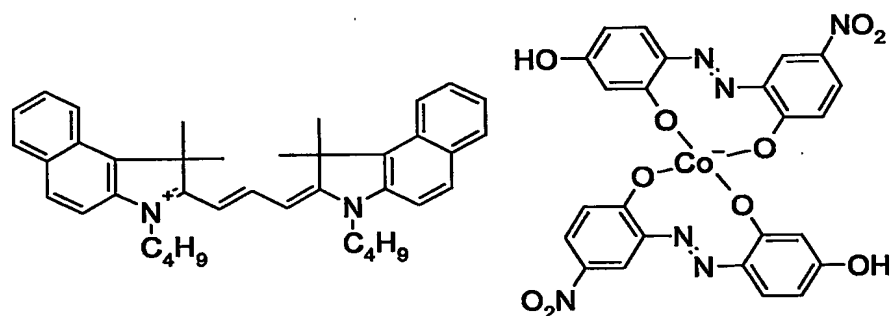
Beispiel 15: Man verfährt analog zu Beispiel 14, verwendet jedoch die Verbindung



vergleichbar gute Resultate.

Beispiele 16-17: Man verfährt analog zu den Beispielen 14 und 15, verwendet jedoch anstelle der Anionen gemäss den Beispielen 3 und 4 die Anionen gemäss den Beispielen 12 beziehungsweise 13.

Beispiel 18: Eine Lösung von 2,0 g der Verbindung der Formel



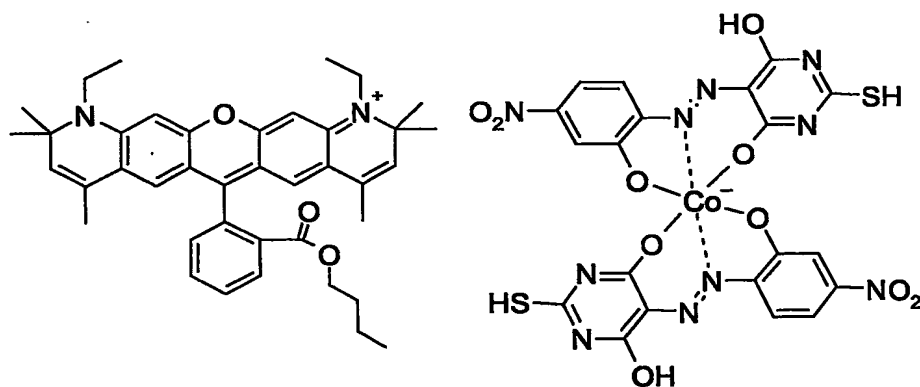
in 93,0 g 1-Methoxy-2-propanol und 5,0 g 2-Ethoxyethanol wird durch einen Teflonfilter mit Porenweite 0,2 μm filtriert und auf die Oberfläche einer 0,6 mm dicken, gerillten Polycarbonatscheibe (Rillentiefe: 170 nm, Rillenbreite 330 nm, Spurabstand 0,74 μm) vom Durchmesser 120 mm nach dem Schleuderbeschichtungsverfahren bei 1500 U/min aufgetragen. Der Überschuss an Lösung wird durch Erhöhen der Umdrehungszahl abgeschleudert. Beim Abdampfen des Lösungsmittels bleibt der Farbstoff als gleichmässige, amorphe Feststoffschicht zurück. Getrocknet wird in einem Umluftofen bei 70°C (20 min). In einer Vakuumbeschichtungsapparatur (Twister, Balzers Unaxis) wird dann eine 80 nm dicke Silberschicht auf die Aufzeichnungsschicht durch Zerstäuben aufgebracht. Anschliessend wird darauf eine Schutzschicht aus einem UV-härtbaren

Photopolymer (TM650-020, DSM) mittels Schleuderbeschichtung aufgebracht. Der Aufzeichnungsträger weist bei 658 nm eine gute Reflektivität auf. Auf einem kommerziellen Aufzeichnungsgerät (Pioneer A03 DVD-R(G)) werden mit Laserdioden der Wellenlänge 658 nm mit einer Laserleistung von 11,2 mW Marken mit einer Geschwindigkeit von $3,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ in die aktive Schicht eingeschrieben. Anschliessend werden auf einem kommerziellen Testgerät (DVD Pro, Audio Dev) folgende dynamischen Parameter ermittelt: DTC Jitter, R14H, I14/I14H.

Beispiele 19-24: Man verfährt analog zu den Beispielen 8, 14, 15, 16, 17 und 18, verwendet jedoch eine Schreibgeschwindigkeit von $7,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (2×) anstelle von $3,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (1×). Die Resultate sind befriedigend bis gut.

Beispiele 25-29: Man verfährt analog zu den Beispielen 14, 15, 16, 17 und 18, verwendet jedoch eine Schreibgeschwindigkeit von $14,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (4×) anstelle von $3,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (1×). Die Resultate sind befriedigend.

Beispiel 30: Man verfährt analog zu den vorherigen Beispielen, verwendet jedoch die Verbindung der Formel



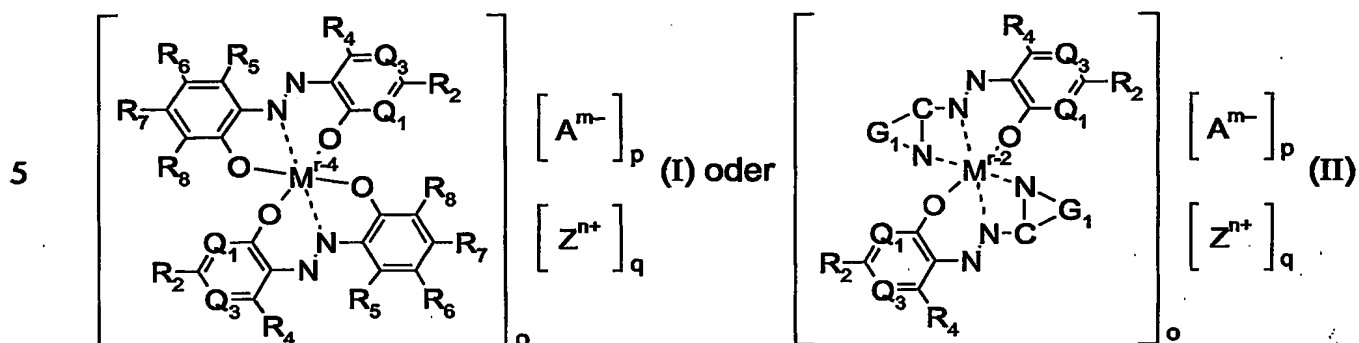
. Es sehr ergeben sich

gute Resultate bei Schreibgeschwindigkeiten von $3,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (1×) bis $14,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (4×). Die optischen Parameter der Feststoffschrift werden mittels eines ETA-Spektralreflexions-transmissionstesters (Steag ETA-Optik GmbH) ermittelt:

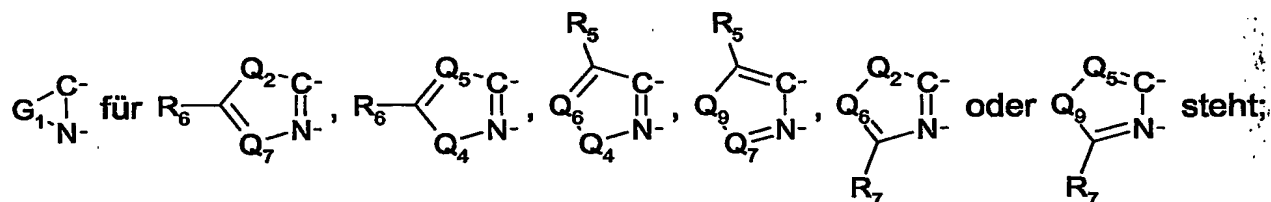
Verbindung gemäss:	k_{max}	n_{max}
Beispiel 30	0,04	2,30

Patentansprüche:

1. Optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine reflektierende Schicht und eine Aufzeichnungsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass diese Aufzeichnungsschicht eine Verbindung der Formel



oder ein Tautomer davon enthält, worin



10 Q_1 für CR_1 oder N , Q_2 für O , S , NR_{10} oder $\text{Q}_5=\text{Q}_8$, Q_3 für CR_3 oder N , Q_4 für O , S , NR_{10} oder $\text{Q}_7=\text{Q}_8$, Q_5 für CR_5 oder N , Q_6 für CR_6 oder N , Q_7 für CR_7 oder N , Q_8 für CR_8 oder N , und Q_9 für O , S , NR_{10} oder $\text{Q}_6=\text{Q}_8$ stehen, bevorzugt entweder Q_1 für CR_1 und Q_3 für CR_3 oder Q_1 und Q_3 beide für N , und/oder Q_8 in $\text{Q}_5=\text{Q}_8$, $\text{Q}_6=\text{Q}_8$ oder $\text{Q}_7=\text{Q}_8$ in β -Position bezüglich N von $\text{G}_1 \text{ C}^- \text{ N}^-$, wobei im Falle von Tautomeren Q_1 auch NR_1 und/oder Q_3 NR_3 sein können;

15 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7$ und R_8 unabhängig voneinander für H , NHR_9 , Halogen, OR_9 , SR_9 , $\text{NR}_{10}\text{COR}_{11}$, $\text{NR}_{10}\text{COOR}_9$, $\text{NR}_{10}\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$, $\text{OSiR}_{10}\text{R}_{11}\text{R}_{14}$, COR_{10} , $\text{CR}_{10}\text{OR}_{11}\text{OR}_{14}$, $\text{NR}_9\text{R}_{12}\text{R}_{13}^+$, NO_2 , CN , CO_2^- , COOR_9 , SO_3^- , $\text{CONR}_{12}\text{R}_{13}$, SO_2R_{10} , $\text{SO}_2\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$, SO_3R_9 , PO_3^- , $\text{PO}(\text{OR}_{10})(\text{OR}_{11})$; für unsubstituiertes oder mit Halogen,

- OR₉, SR₉, NR₁₀COR₁₁, NR₁₀COOR₉, NR₁₀CONR₁₂R₁₃, OSiR₁₀R₁₁R₁₄, COR₁₀,
 CR₁₀OR₁₁OR₁₄, NR₉R₁₂R₁₃⁺, NO₂, CN, CO₂⁻, COOR₉, SO₃⁻, CONR₁₂R₁₃, SO₂R₁₀,
 SO₂NR₁₂R₁₃, NR₁₂R₁₃ oder SO₃R₉ einfach oder mehrfach substituiertes C₁-C₁₂Alkyl,
 C₂-C₁₂Alkenyl, C₂-C₁₂Alkynyl, C₃-C₁₂Cycloalkyl, C₃-C₁₂Cycloalkenyl oder
 5 C₃-C₁₂Heterocycloalkyl; oder für unsubstituiertes oder mit Halogen, OR₉, SR₉,
 NR₁₀COR₁₁, NR₁₀COOR₉, NR₁₀CONR₁₂R₁₃, OSiR₁₀R₁₁R₁₄, COR₁₀, CR₁₀OR₁₁OR₁₄,
 NR₉R₁₂R₁₃⁺, NO₂, CN, CO₂⁻, COOR₉, SO₃⁻, CONR₁₂R₁₃, SO₂R₁₀, SO₂NR₁₂R₁₃,
 SO₃R₉, PO₃⁻, PO(OR₁₀)(OR₁₁), NR₁₂R₁₃, R₁₀, SiR₁₀R₁₁R₁₄ oder SiOR₁₀OR₁₁OR₁₄
 einfach oder mehrfach substituiertes C₇-C₁₂Aralkyl, C₆-C₁₀Aryl oder
 10 C₅-C₉Heteroaryl stehen,

- mit der Massgabe, dass mindestens eins von R₁, R₂, R₃ und R₄ gleich OR₉ oder
 SR₉, bevorzugt R₂ oder R₃ gleich OR₉, und mindestens eins von R₅, R₆, R₇ und R₈
 gleich COR₁₀, CR₁₀OR₁₁OR₁₄, NR₉R₁₂R₁₃⁺, NO₂, CN, CO₂⁻, COOR₉, SO₃⁻,
 CONR₁₂R₁₃, SO₂R₁₀, SO₂NR₁₂R₁₃, SO₃R₉, PO₃⁻ oder PO(OR₁₀)(OR₁₁), bevorzugt
 15 R₆ oder R₇ gleich NR₉R₁₂R₁₃⁺, NO₂, CN, CO₂⁻, COOR₉, SO₃⁻ oder SO₃R₉ sind;

jedes R₉, gegebenenfalls unabhängig von anderen R₉, für R₁₅, COR₁₅, COOR₁₅,
 CONR₁₂R₁₃ oder CN, bevorzugt für H,

- R₁₀, R₁₁ und R₁₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₂Alkyl,
 C₂-C₁₂Alkenyl, C₂-C₁₂Alkynyl, [C₂-C₈Alkylen-O-]_k-R₁₆, [C₂-C₈Alkylen-NR₁₇]_k-R₁₆ oder
 20 C₇-C₁₂Aralkyl stehen,;

- R₁₂, R₁₃ und R₁₅ unabhängig voneinander für H; für unsubstituiertes oder mit
 Halogen, OR₁₀, SR₁₀, NR₁₀COR₁₁, NR₁₀COOR₁₁, NR₁₀CONR₁₁R₁₄, OSiR₁₀R₁₁R₁₄,
 COR₁₀, CR₁₀OR₁₁OR₁₄, NR₁₀R₁₁R₁₄⁺, NO₂, CN, CO₂⁻, COOR₁₀, SO₃⁻, CONR₁₁R₁₄,
 SO₂NR₁₁R₁₄, SO₂R₁₀, NR₁₀R₁₁ oder SO₃R₁₀ einfach oder mehrfach substituiertes
 25 C₁-C₁₂Alkyl, C₂-C₁₂Alkenyl, C₂-C₁₂Alkynyl, C₃-C₁₂Cycloalkyl, C₃-C₁₂Cycloalkenyl
 oder C₃-C₁₂Heterocycloalkyl; oder für unsubstituiertes oder mit Halogen, OR₁₀,
 SR₁₀, NR₁₀COR₁₁, NR₁₀COOR₁₁, NR₁₀CONR₁₁R₁₄, OSiR₁₀R₁₁R₁₄, COR₁₀,
 CR₁₀OR₁₁OR₁₄, NR₁₀R₁₁R₁₄⁺, NO₂, CN, CO₂⁻, COOR₁₄, SO₃⁻, CONR₁₀R₁₁, SO₂R₁₀,

$\text{SO}_2\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$, SO_3R_{10} , PO_3^- , $\text{PO}(\text{OR}_{10})(\text{OR}_{11})$, $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$, R_{10} , $\text{SiR}_{10}\text{R}_{11}\text{R}_{14}$ oder $\text{SiOR}_{10}\text{OR}_{11}\text{OR}_{14}$ einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_7\text{-C}_{12}\text{Aralkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{Aryl}$ oder $\text{C}_5\text{-C}_9\text{Heteroaryl}$ stehen;

- 5 oder $\text{NR}_{12}\text{R}_{13}$ einen fünf- oder sechsgliedrigen, gegebenenfalls einen weiteren N oder O-Atom enthaltenden Heterozyklus bedeuten, welcher einfach oder mehrfach mit $\text{C}_1\text{-C}_8\text{Alkyl}$ substituiert sein kann;

R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{Alkynyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{Cycloalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{Cycloalkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{Heterocycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{12}\text{Aralkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{Aryl}$ oder $\text{C}_5\text{-C}_9\text{Heteroaryl}$ bedeuten;

- 10 M^r für ein Übergangsmetallkation mit r positiven Ladungen steht;

A^{m-} für ein anorganisches, organisches oder metallorganisches Anion, oder für ein Gemisch davon, steht;

Z^{n+} für ein Proton, ein Metall-, Ammonium- oder Phosphonium-Kation, ein positiv geladenes organisches Chromophor, oder für ein Gemisch davon, steht;

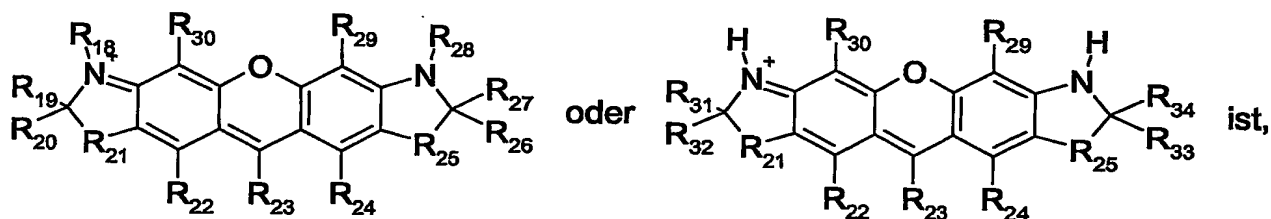
- 15 wobei gegebenenfalls einmal oder mehrmals je 2 Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{14} , R_{15} und R_{16} über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder -N(R_{17})- aneinander gebunden sein können, und/oder gegebenenfalls von 0 bis p Anionen A^{m-} und/oder von 0 bis q Kationen Z^{n+} je an einem beliebigen R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 ,
20 R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} oder R_{17} oder an M^r gebunden sein können;

k für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht;

m, n und r unabhängig voneinander je für eine ganze Zahl von 1 bis 4 stehen, bevorzugt m und n gleich 1 oder 2 und r gleich 2 oder 3; und

- 25 o, p und q je für eine Zahl von 0 bis 4 stehen, wobei o, p und q je nach Ladung der zugehörigen Teilstrukturen in einem solchen Verhältnis zueinander stehen, dass in

Formel (I) oder (II) keine überschüssige positive oder negative Ladung resultiert, und mit der weiteren Massgabe, dass wenn R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 und R_8 alle gleich H, R_2 gleich OH, R_6 gleich NO_2 , M gleich Co und r gleich 3 sind, $[\text{Z}^{n+}]_q$ nicht der Formel



- 5 worin R_{18} und R_{28} unabhängig voneinander für Wasserstoff, für unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN, $\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$, $\text{NR}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}^+$, $\text{NR}_{35}\text{COR}_{36}$, $\text{NR}_{35}\text{CON R}_{35}\text{R}_{36}$, OR_{35} , SR_{35} , COO^- , COOH , COOR_{35} , CHO , $\text{CR}_{37}\text{OR}_{35}\text{OR}_{36}$, COR_{35} , SO_2R_{35} , SO_3^- , SO_3H , SO_3R_{35} oder $\text{OSiR}_{37}\text{R}_{38}\text{R}_{39}$ einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ Alkynyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Cycloalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Cycloalkenyl oder
- 10 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ Heterocycloalkyl, oder für unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN, $\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$, $\text{NR}_{35}\text{R}_{36}\text{R}_{37}^+$, $\text{NR}_{35}\text{COR}_{36}$, $\text{NR}_{37}\text{CON R}_{35}\text{R}_{36}$, R_{35} , OR_{35} , SR_{35} , CHO , $\text{CR}_{37}\text{OR}_{35}\text{OR}_{36}$, COR_{35} , SO_2R_{35} , SO_3^- , SO_3R_{35} , $\text{SO}_2\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$, COO^- , COOR_{35} , $\text{CONR}_{35}\text{R}_{36}$, PO_3^- , $\text{PO}(\text{OR}_{35})(\text{OR}_{36})$, $\text{SiR}_{37}\text{R}_{38}\text{R}_{39}$, $\text{OSiR}_{37}\text{R}_{38}\text{R}_{39}$ oder $\text{SiOR}_{37}\text{OR}_{38}\text{OR}_{39}$ einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ Aralkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ Aryl
- 15 oder $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ Heteroaryl stehen; jedoch R_{18} und R_{28} nicht gleichzeitig Wasserstoff sind;

R_{19} , R_{20} , R_{26} und R_{27} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit Halogen, OR_{37} , SR_{37} , NO_2 , CN, $\text{NR}_{40}\text{R}_{41}$, COO^- , COOH , COOR_{37} , SO_3^- , SO_3H oder SO_3R_{37} einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl stehen,

- 20 wobei R_{19} und R_{20} und/oder R_{26} und R_{27} und/oder R_{31} und R_{32} und/oder R_{33} und R_{34} gegebenenfalls über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder $-\text{NR}_{42}-$ je zu zweit aneinander so gebunden sein können, dass zusammen ein 5- bis 12-gliedriger Ring gebildet wird;

R_{21} und R_{25} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit Halogen, R_{42} , OR_{42} , SR_{42} , NO_2 , CN , $NR_{43}R_{44}$, COO^- , $COOH$, $COOR_{42}$, SO_3^- , SO_3H oder SO_3R_{42} einfach oder mehrfach substituiertes C_1 - C_3 Alkylen oder C_1 - C_3 Alkenylen stehen;

5 R_{22} , R_{24} , R_{29} und R_{30} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, OR_{45} , SR_{45} , NO_2 , CN oder $NR_{45}R_{46}$ einfach oder mehrfach substituiertes C_1 - C_{24} Alkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_2 - C_{24} Alkynyl, C_3 - C_{24} Cycloalkyl, C_3 - C_{24} Cycloalkenyl, C_3 - C_{12} Heterocycloalkyl oder C_7 - C_{18} Aralkyl stehen;

10 R_{23} für Wasserstoff, unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, $NR_{47}R_{48}$ oder OR_{48} substituiertes $(CH_2)_kCOO^-$, $(CH_2)_kCOOR_{47}$, C_1 - C_{24} Alkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_2 - C_{24} Alkynyl, C_3 - C_{24} Cycloalkyl oder C_3 - C_{24} Cycloalkenyl, oder für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, NO_2 , CN , $NR_{47}R_{48}$, SO_3^- , SO_3R_{47} , $SO_2NR_{47}R_{48}$, COO^- , $(CH_2)_kOR_{47}$, $(CH_2)_kOCOR_{47}$, $COOR_{47}$, $CONR_{47}R_{48}$, OR_{47} , SR_{47} , PO_3^- , $PO(OR_{47})(OR_{48})$ oder $SiR_{37}R_{38}R_{39}$ substituiertes C_7 - C_{18} Aralkyl, 15 C_6 - C_{14} Aryl oder C_5 - C_{13} Heteroaryl steht;

R_{31} , R_{32} , R_{33} und R_{34} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit Halogen, OR_{35} , SR_{35} , NO_2 , CN , $NR_{40}R_{41}$, $COOR_{37}$, SO_3^- , SO_3H oder SO_3R_{35} einfach oder mehrfach substituiertes C_1 - C_{12} Alkyl stehen,

20 R_{35} , R_{36} , R_{40} , R_{41} , R_{42} , R_{43} , R_{44} , R_{45} , R_{46} , R_{47} und R_{48} unabhängig voneinander für Wasserstoff, für unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN , $NR_{37}R_{38}$, $NR_{37}R_{38}R_{39}^+$, $NR_{37}COR_{38}$, $NR_{37}CONR_{38}R_{39}$, OR_{37} , SR_{37} , COO^- , $COOH$, $COOR_{37}$, CHO , $CR_{37}OR_{38}OR_{39}$, COR_{37} , SO_2R_{37} , SO_3^- , SO_3H , SO_3R_{37} oder $OSiR_{37}R_{38}R_{39}$ einfach oder mehrfach substituiertes C_1 - C_{24} Alkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_2 - C_{24} Alkynyl, C_3 - C_{24} Cycloalkyl, C_3 - C_{24} Cycloalkenyl oder C_3 - C_{12} Heterocycloalkyl, oder für 25 unsubstituiertes oder mit Halogen, NO_2 , CN , $NR_{37}R_{38}$, $NR_{37}R_{38}R_{39}^+$, $NR_{37}COR_{38}$, $NR_{37}CONR_{38}R_{39}$, R_{37} , OR_{37} , SR_{37} , CHO , $CR_{37}OR_{38}OR_{39}$, COR_{37} , SO_2R_{37} , SO_3^- , $SO_2NR_{37}R_{38}$, COO^- , $COOR_{39}$, $CONR_{37}R_{38}$, PO_3^- , $PO(OR_{37})(OR_{38})$, $SiR_{37}R_{38}R_{39}$,

$\text{OSiR}_{37}\text{R}_{38}\text{R}_{39}$ oder $\text{SiOR}_{37}\text{OR}_{38}\text{OR}_{39}$ einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ Aralkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ Aryl oder $\text{C}_5\text{-C}_{13}$ Heteroaryl stehen,

oder $\text{NR}_{35}\text{R}_{36}$, $\text{NR}_{40}\text{R}_{41}$, $\text{NR}_{43}\text{R}_{44}$, $\text{NR}_{45}\text{R}_{46}$ oder $\text{NR}_{47}\text{R}_{48}$ einen fünf- oder sechsgliedrigen, gegebenenfalls einen weiteren N oder O-Atom enthaltenden

- 5 Heterozyklus bedeuten, welcher einfach oder mehrfach mit $\text{C}_1\text{-C}_8$ Alkyl substituiert sein kann;

R_{37} , R_{38} und R_{39} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ Alkynyl oder $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ Aralkyl stehen, wobei R_{37} und R_{38} gegebenenfalls über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-, -S- oder -

- 10 $\text{NC}_1\text{-C}_8$ Alkyl- miteinander verbunden sein können, so dass zusammen ein fünf- oder sechsgliedriger Ring gebildet wird;

wobei gegebenenfalls 1 bis 4 Resten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R_{18} , R_{19} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} , R_{43} , R_{44} , R_{45} , R_{46} , R_{47} und R_{48} über eine Direktbindung oder eine Brücke -O-,

- 15 -S- oder -N(G)- je zu zweit aneinander oder an einzelnen an Y^{m-} und/oder Z^{n+} gebunden sein können, wobei G einfach oder mehrfach substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ Alkenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ Alkynyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Cycloalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ Cycloalkenyl, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ Heterocycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ Aralkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ Aryl oder $\text{C}_5\text{-C}_{13}$ Heteroaryl bedeutet.

2. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, worin R_2 und R_4 gleich
20 Hydroxy, Mercapto und R_6 oder R_7 gleich Nitro oder Cyano sind; Z^{n+} für ein Xanthen steht; und/oder R_{10} für unsubstituiertes oder mit Fluor einfach oder mehrfach substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, 3-Pentyl, n-Amyl, tert.-Amyl, Neopentyl, 2,2-Dimethyl-but-4-yl, 2,2,4-Trimethyl-pent-5-yl, Cyclopropyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutyl,
25 Cyclobutylmethyl, Cyclopentyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl, Cyclohex-4-enyl-methyl, 5-Methyl-cyclohex-4-enyl-methyl oder 2-Ethyl-hexyl stehen.

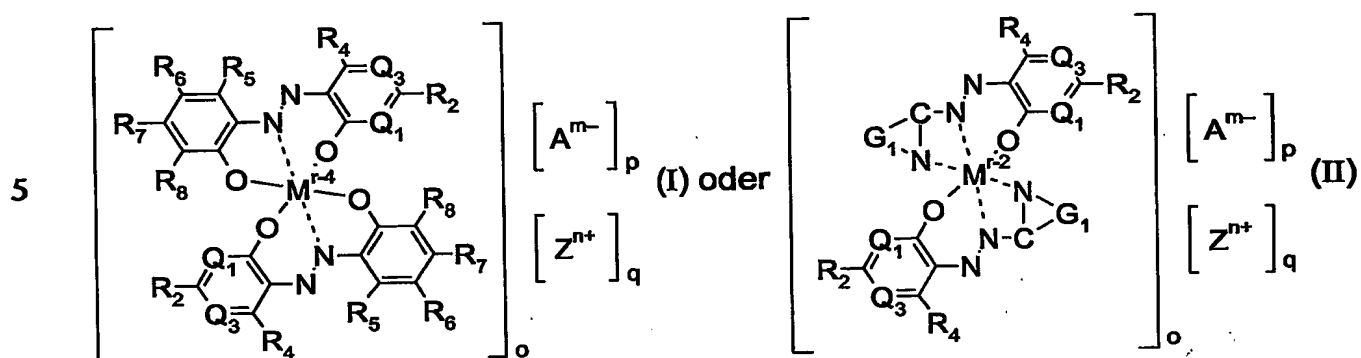
3. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1 oder 2, worin M^{r+} gleich

Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ce^{2+} , Ce^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , V^{3+} , V^{5+} oder Zr^{4+} ist.

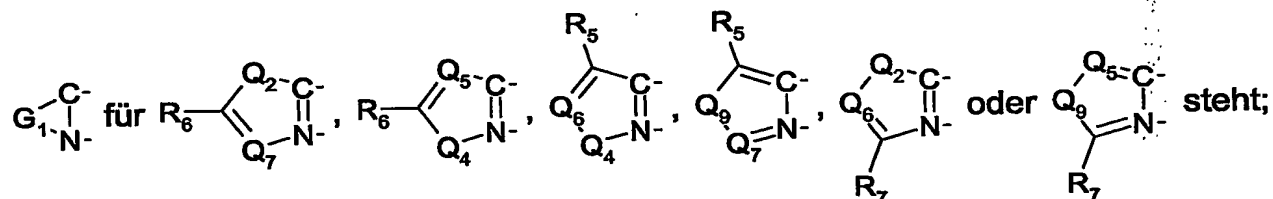
4. Verfahren zur optischen Aufzeichnung, Speicherung oder Wiedergabe von Information, dadurch gekennzeichnet, dass ein Aufzeichnungsmedium gemäss
- 5 Anspruch 1, 2 oder 3 verwendet wird.
5. Verfahren gemäss Anspruch 4, worin die Aufzeichnung und/oder die Wiedergabe im Wellenlängenbereich von 600 bis 700 nm erfolgen, bevorzugt 630 bis 690 nm, besonders bevorzugt 640 bis 680 nm, ganz besonders bevorzugt bei 650 bis 670 nm, insbesondere bei 658 ± 5 nm.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung eines optischen Aufzeichnungsmediums, worin eine Lösung einer Verbindung der Formel oder (I) oder (II) gemäss Anspruch 1, 2 oder 3 in einem organischen Lösungsmittel auf ein Substrat mit Vertiefungen aufgetragen wird.
7. Verfahren zur optischen Aufzeichnung, Speicherung oder Wiedergabe von
- 15 Information, dadurch gekennzeichnet, dass ein Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2 oder 3 verwendet wird.
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, worin die Aufzeichnung und/oder die Wiedergabe im Wellenlängenbereich von 600 bis 700 nm erfolgen.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine reflektierende Schicht und eine Aufzeichnungsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass diese Aufzeichnungsschicht eine Verbindung der Formel



oder ein Tautomer davon enthält, worin



10 Q_1 für CR_1 oder N, Q_2 für O, S, NR_{10} oder $\text{Q}_5=\text{Q}_8$, Q_3 für CR_3 oder N, Q_4 für O, S, NR_{10} oder $\text{Q}_7=\text{Q}_8$, Q_5 für CR_5 oder N, Q_6 für CR_6 oder N, Q_7 für CR_7 oder N, Q_8 für CR_8 oder N, und Q_9 für O, S, NR_{10} oder $\text{Q}_6=\text{Q}_8$ stehen;

M^r für ein Übergangsmetallkation mit r positiven Ladungen steht;

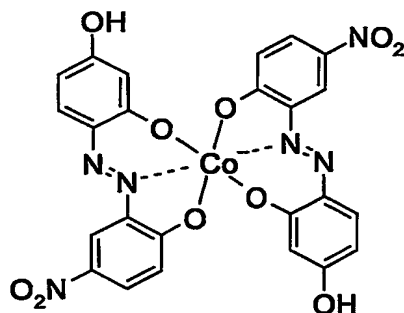
A^{m-} für ein anorganisches, organisches oder metallorganisches Anion, oder für ein Gemisch davon, steht;

15 Z^{n+} für ein Proton, ein Metall-, Ammonium- oder Phosphonium-Kation, ein positiv geladenes organisches Chromophor, oder für ein Gemisch davon, steht; und

mindestens eins von R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleich OR_9 oder SR_9 , bevorzugt R_2 oder R_3

gleich OR_9 , und mindestens eins von R_5 , R_6 , R_7 und R_8 gleich COR_{10} , $CR_{10}OR_{11}OR_{14}$, $NR_9R_{12}R_{13}^+$, NO_2 , CN , CO_2^- , $COOR_9$, SO_3^- , $CONR_{12}R_{13}$, SO_2R_{10} , $SO_2NR_{12}R_{13}$, SO_3R_9 , PO_3^- oder $PO(OR_{10})(OR_{11})$, bevorzugt R_6 oder R_7 gleich $NR_9R_{12}R_{13}^+$, NO_2 , CN , CO_2^- , $COOR_9$, SO_3^- oder SO_3R_9 sind;

5 jedoch ausgenommen



in Kombination mit

pentazyklischen Rhodaminen gemäss PCT/EP03/03945 und PCT/EP03/03946.